

---

# Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique en région Auvergne Rhône-Alpes

*Bibliographie et mise en pratique en vue d'identifier les leviers d'action*

---

2021 - 2022



Diffusion : Juin 2023

---

Siège social :  
3 allée des Sorbiers 69500 BRON  
Tel. 09 72 26 48 90  
contact@atmo-aura.fr





## Table des matières

Liste des Tableaux.....	3
Liste des Figures.....	3
I.1 Bilan rapide des connaissances générales sur l’ozone.....	5
I.2 Formation de l’ozone troposphérique.....	5
I.2.1 En absence des COV- le cycle de Leighton.....	6
I.2.2 En présence des COV.....	6
I.3 Les régimes chimiques .....	7
I.3.1 Le régime limité en NO <sub>x</sub> (ou saturé en COV).....	7
I.3.2 Le régime saturé en NO <sub>x</sub> (ou limité en COV) :.....	8
I.3.3 Le régime standard.....	8
I.4 Les politiques de réduction du niveau de l’ozone .....	8
I.4.1 La pandémie du COVID 19 - révélatrice de cette complexité.....	12
I.5 Quels sont les facteurs qui contrôlent le niveau de l’ozone ?.....	13
I.6 Impact du changement climatique sur le niveau de l’ozone .....	13
I.6.1 Echange entre la stratosphère et la troposphère .....	14
I.6.2 La vapeur d’eau.....	14
I.6.3 Les émissions des NO <sub>x</sub> par les éclairs.....	14
I.6.4 Les émissions de NO <sub>x</sub> par le sol.....	14
I.6.5 Linéarité entre l’ozone et la température .....	15
I.6.6 Les émissions biogéniques .....	15
I.6.7 Effet de la sécheresse.....	16
I.7 Lumière sur les COV précurseurs de l’ozone troposphérique.....	16
I.7.1 Définition.....	16
I.7.2 Sources .....	17
I.7.3 Classification.....	17
I.7.4 COV précurseurs de l’ozone troposphérique .....	18

Conclusion.....	25
II Partie 2 -Résultats de notre étude .....	26
II.1 Etat des lieux sur les COV en AuRA.....	26
II.2 Calcul du Potentiel de Formation de l’ozone pour les COV émis en Auvergne- Rhône-Alpes	26
II.2.1 Bilan des émissions en Auvergne-Rhône-Alpes .....	26
II.2.2 Bilan des concentrations modélisées.....	30
II.3 Calcul des OFP par la méthode des POCP et MIR .....	32
II.4 Contribution des émissions anthropiques des POCP par activité .....	39
II.5 Conclusion et perspectives.....	40
Références bibliographiques.....	42
Annexes.....	49

## Liste des Tableaux

<b>Tableau II-1:</b> Tendance moyenne nationale (ppb par an $\pm$ écart type (STD)) du niveau moyen de l'ozone dans les sites urbains et ruraux. Ce tableau recense les données de l'évolution temporelle de plus de 10 ans de l'ozone. N est le nombre de stations de mesure <sup>17</sup> .....	10
<b>Tableau II-2 :</b> Réactivités PCOP et MIR des quelques familles de COV <sup>61,63</sup> . Les COV colorés en bleu sont ceux qui seront utilisés pendant cette étude.....	21
<b>Tableau II-1:</b> La liste des COV émis et utilisés par CHIMERE. emi_anthr = émissions anthropiques, emi_bio = émissions biogéniques. ....	28
<b>Tableau II-2 :</b> Liste des COV modélisé par CHIMERE.....	31

## Liste des Figures

<b>Figure I.1:</b> Formation de l'ozone troposphérique en présence des NOx et en absence des COV : le cycle de Leighton.....	6
<b>Figure I.2 :</b> Mécanismes principaux impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique ainsi que l'oxydation des COV primaires <sup>11</sup> . ....	7
<b>Figure I.3:</b> Diagramme isoplèthe des régimes chimiques de la production d'ozone. ....	8
<b>Figure II.4:</b> Corrélation de l'ozone avec la température.....	15
<b>Figure II.5:</b> Familles chimiques des COV et exemples de composés <sup>60</sup> .....	18
<b>Figure II.1 :</b> Emissions annuelles (t/an) des COV biogéniques (COVB) renseignés par MEGAN .....	29
<b>Figure II.2:</b> Emissions annuelles (t/an) des COV anthropiques. Source cadastre d'Atmo Auvergne Rhône Alpes (après spéciation et agrégation des COV totaux).....	30
<b>Figure II.3:</b> Concentrations moyennes régionale des COV dans la région Auvergne Rhone modélisé (moyenne sur l'intérieur de la région dans la 1 <sup>ère</sup> couche de la grille de calcul CHIMERE). NC4H10= n-butane, CH3COE=Méthyl éthyl cétone, C2H6=éthane, HCHO = formaldéhyde, CH3CHO = acétaldéhyde, C5H8 = isoprene, C2H4 = éthylène, C3H6=propylène, OXYL=o-xylène, TOL = toluène, TMB= Trimethylbenzenes, APINEN = $\alpha$ -pinène, MGLYOX = BPINEN = $\beta$ -pinène, LIMONE = limonène, OCIMEN=ocimène, GLYOX=glyoxylate.....	32
<b>Figure II.4:</b> potentiel de formation de l'ozone des émissions de COV avec la méthode des POCP.....	33
<b>Figure II.5:</b> potentiel de formation de l'ozone par les COV (en ppb) avec la méthode des MIR.....	34

**Figure II.6:** Carte du potentiel de formation de l'ozone total dans la région Auvergne Rhône-Alpes (indice POCP basé sur les émissions de COV) ..... 35

**Figure II.7:** Carte du potentiel de formation de l'ozone total dans la région Auvergne Rhône-Alpes (indice MIR basé sur les émissions de COV) ..... 35

**Figure II.8 :** Cartes du potentiel de formation de l'ozone calculées à partir des coefficients POCP et des émissions anthropiques (à gauche) et biogéniques (à droite)..... 37

**Figure II.9 :** Carte du potentiel de formation de l'ozone par le 7 COV dominants dans la région Auvergne-Rhône-Alpes (de gauche à droite et de haut en bas : Isoprène (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), APINEN, n-butane (NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), o-xylène (OXYL), Triméthylbenzènes (TMB), Propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), BPINEN ..... 39

**Figure II.10:** Contribution par secteurs d'activités (SNAP) des POCP calculés à partir des émissions régionales anthropiques AURA (en %) ..... 40

## I.1 Bilan rapide des connaissances générales sur l’ozone

L’ozone occupe une place cardinale dans l’atmosphère. Il existe deux types d’ozone : l’ozone stratosphérique et l’ozone troposphérique. Tandis que 90% de la quantité totale de l’ozone se trouvent au niveau de la stratosphère<sup>a</sup>, les 10 % restants se trouvent au niveau de la troposphère<sup>b</sup>. Il joue un double rôle dans l’atmosphère : dans la stratosphère il assure le maintien de vie à la surface de la Terre en filtrant les rayonnements ultraviolets du soleil ; C’est un polluant clé au niveau de la troposphère qui a des effets néfastes sur la santé des hommes et des animaux<sup>1-3</sup> sur l’écosystème<sup>4,5</sup> ainsi que sur le climat<sup>6</sup>. En effet, il a été montré que l’ozone est le troisième gaz à effet de serre après le dioxyde de carbone et le méthane avec un forçage radiatif de  $0.35 \text{ W.m}^{-27}$  et a donc un impact sur le climat<sup>8</sup>.

Compte tenu de tous ces impacts, il est important de mieux connaître l’ozone ainsi que les facteurs qui contrôlent sa charge dans la troposphère afin d’appliquer des actions permettant de réduire son niveau dans l’atmosphère. Cette compréhension passe d’abord par la connaissance des mécanismes chimiques et physiques aboutissant à sa formation.

## I.2 Formation de l’ozone troposphérique

L’ozone troposphérique est un polluant secondaire. C’est à dire qu’il n’est pas émis directement dans l’atmosphère, mais est formé à la suite de multiples réactions chimiques impliquant ses précurseurs. Le transport de l’ozone depuis la stratosphère vers la troposphère (STE)<sup>c</sup>, bien qu’étant une voie de production mineure, représente 10 % des sources dans le bilan de l’ozone<sup>9</sup>.

Les deux précurseurs majeurs de l’ozone troposphérique sont les oxydes d’azote<sup>d</sup> ( $\text{NO}_x$ ) et les composés organiques volatiles (COV). Même si ces derniers sont les plus dominants, le monoxyde de carbone (CO) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ) restent également de grands précurseurs de l’ozone troposphérique.

---

<sup>a</sup> La stratosphère est la seconde couche de l’atmosphère terrestre, comprise entre la troposphère et la mésosphère

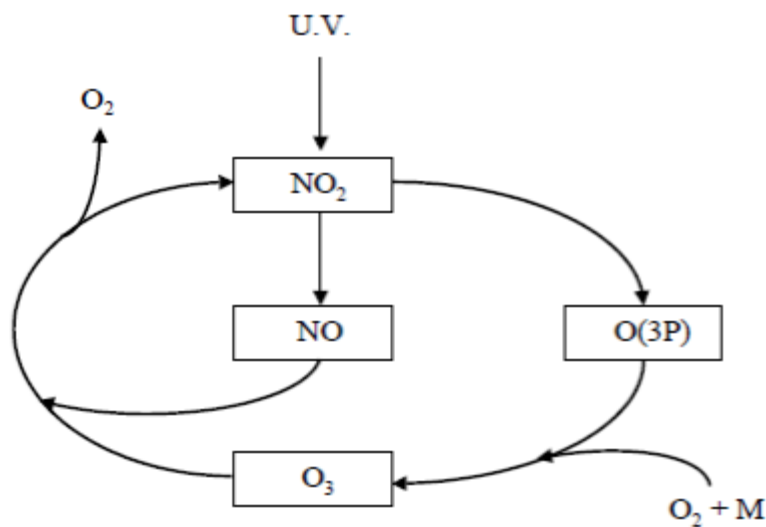
<sup>b</sup> La troposphère est la zone de l’atmosphère où nous vivons. Elle s’étend du sol jusqu’à 10-15 km d’altitude en moyenne

<sup>c</sup> Stratosphère- troposphère échange (STE) = échange stratosphère- troposphère. Cet échange peut être induits par plusieurs phénomènes comme les courants-jets, les convections ...

<sup>d</sup>  $\text{NO}_x = \text{NO}_2$  (dioxyde d’azote) + NO (monoxyde d’azote).

### I.2.1 En absence des COV- le cycle de Leighton

La principale voie de formation de l’ozone se fait à partir de la photodissociation du dioxyde d’azote. Cette réaction aboutira à la formation d’une molécule de monoxyde d’azote et de l’oxygène atomique. Le monoxyde d’azote réagira très rapidement avec une molécule d’oxygène pour former une molécule d’ozone. La molécule d’ozone ainsi formée va réagir avec NO pour reformer NO<sub>2</sub>. Le schéma de formation de l’ozone troposphérique en présence des NO<sub>x</sub> est appelé le cycle de Leighton<sup>10</sup> et est représenté sur la Figure I.1.



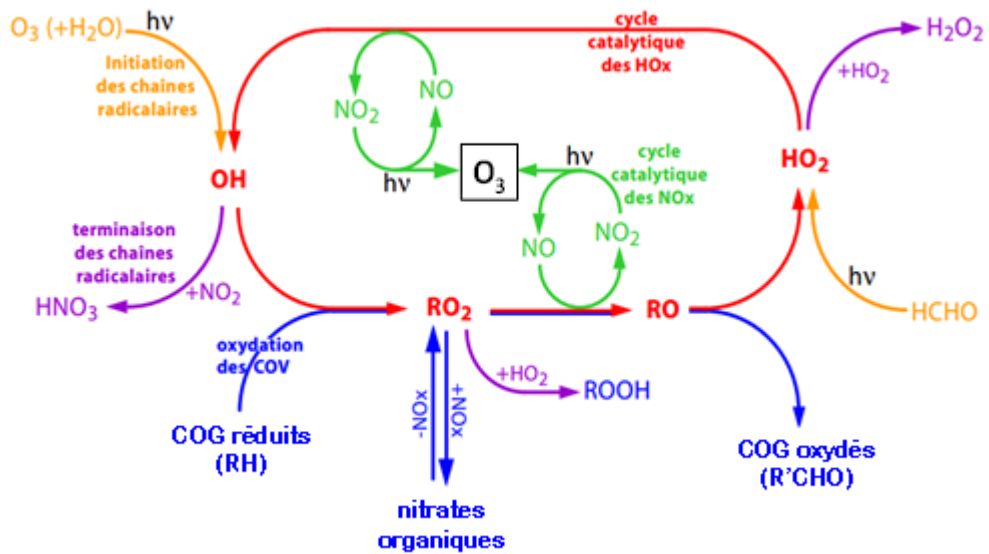
**Figure I.1:** Formation de l’ozone troposphérique en présence des NO<sub>x</sub> et en absence des COV : le cycle de Leighton

Ce cycle a un bilan nul dans lequel il n’y a pas de formation additionnelle d’ozone car chaque molécule d’ozone produite est immédiatement consommée.

### I.2.2 En présence des COV

En présence des COV, le cycle de Leighton est perturbé. En effet, ces derniers vont s’oxyder et former par la suite des radicaux peroxydes RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> qui convertiront NO en NO<sub>2</sub> sans consommer d’ozone. Cela provoquera alors une accumulation du niveau de l’ozone dans l’atmosphère (schéma rouge de la Figure I.2).





**Figure I.2 :** Mécanismes principaux impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique ainsi que l'oxydation des COV primaires<sup>11</sup>.

La durée de vie de l'ozone varie fortement selon la localisation géographique, la latitude et les saisons. Elle varie de quelques jours (dans les tropiques) à un an dans la haute troposphère. Elle est aussi plus longue en hiver qu'en été dû à l'intensité solaire moins élevée pendant cette période. A la surface de la terre, sa durée de vie est plus courte à cause de la concentration élevée de la vapeur d'eau. Sa durée de vie globale moyenne a été estimée à  $23.4 \pm 2.2$  jours<sup>12</sup>.

### I.3 Les régimes chimiques

La relation entre l'ozone et ses précurseurs est non-linéaire<sup>13</sup>. Pourtant, il est nécessaire de bien comprendre cette relation afin de pouvoir élaborer des stratégies de réduction du niveau de l'ozone. Cette relation peut être représentée par un diagramme isoplèthe qui trace des iso concentrations maximales de l'ozone en fonction des concentrations initiales des NO<sub>x</sub> et des COV<sup>14</sup>. La production d'ozone se décline alors par régime chimique dépendant des rapports COV/NO<sub>x</sub> et représentée sur la Figure I.3.

#### I.3.1 Le régime limité en NO<sub>x</sub> (ou saturé en COV)

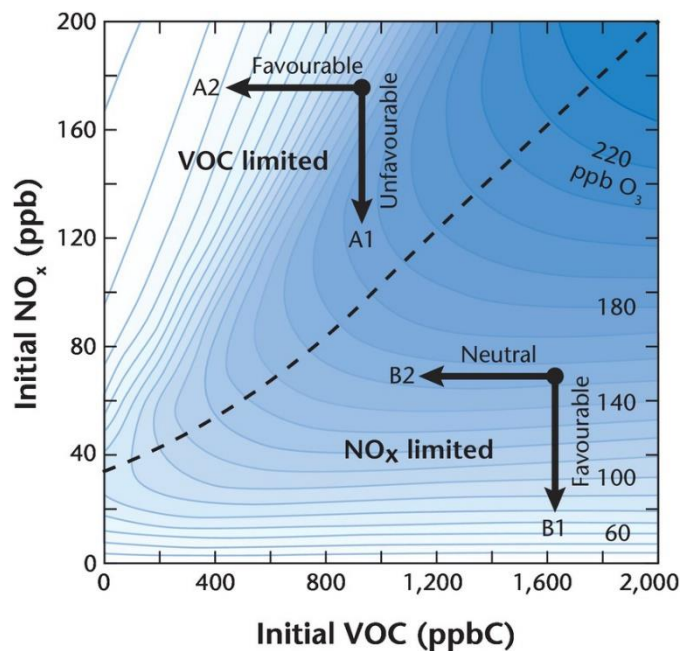
Ce régime se caractérise par de faibles concentrations en NO<sub>x</sub> (COV/NO<sub>x</sub> >15). Il est généralement rencontré dans les zones rurales ou dans les zones loin des sources d'émissions des oxydes d'azotes. Dans ces zones, la production d'ozone augmente avec celle des NO<sub>x</sub> et n'est que très peu perturbée par les variations des COV (Figure I.3).

### I.3.2 Le régime saturé en NO<sub>x</sub> (ou limité en COV) :

Ce régime se caractérise par des concentrations élevées en NO<sub>x</sub> (COV/NO<sub>x</sub> <4). Il est généralement rencontré dans les zones urbaines et périurbaines. Dans ces situations, la production d'ozone diminue quand celle des NO<sub>x</sub> augmente, et inversement (Figure I.3).

### I.3.3 Le régime standard

Dans ce régime, la production d'ozone dépend à la fois des concentrations des NO<sub>x</sub> et des COV. Donc une diminution des concentrations des NO<sub>x</sub> et/ou des COV peut entraîner une diminution du niveau d'ozone.



**Figure I.3:** Diagramme isoplèthe des régimes chimiques de la production d'ozone.

## I.4 Les politiques de réduction du niveau de l'ozone

Afin de réduire le niveau de l'ozone, les politiques de réduction ont été établies depuis plusieurs décennies en se basant sur la réduction des émissions de ses différents précurseurs.

A la suite de l'application de ces actions de réductions, les émissions des NO<sub>x</sub> et des COV ont effectivement diminué en Amérique du Nord (NO<sub>x</sub> : -3.7 % par an et COV : -3.3 % par an) et en Europe (NO<sub>x</sub> : -2.5 % par an et COV : -3.4 % par an) ; tandis qu'elles diminuent très lentement ou continuent d'augmenter (NO<sub>x</sub> : +4.3 % par an et COV : +2.3 % par an) en Asie<sup>15,16</sup>.

Dans la région auvergne Rhône alpes, une baisse de 4% par an en moyenne des émissions des NO<sub>x</sub> a été observée depuis 2001.

Le Tableau 1 nous donne la tendance moyenne annuel du niveau de l'ozone à travers le monde sur les sites urbains et ruraux.

**Dans les zones rurales :** Ces réductions des NO<sub>x</sub> et COV se sont montrées efficaces en Amérique du Nord et en Europe (surtout après 2005) avec une réduction de 0.24 et de 0.41 ppb<sup>e</sup> (ou 0.47 et 0.80 µg/m<sup>3</sup>) par an respectivement<sup>17</sup>. En Asie plusieurs études ont montré une augmentation de +0.21 ppb (0.41 µg/m<sup>3</sup>) par an tandis qu'une diminution est observée au Japon (-0.33 ppb (0.65 µg/m<sup>3</sup>) par an) et en chine à coté de Beijing (-0.10 ppb (0.20 µg/m<sup>3</sup>) par an).

Cette réduction du niveau moyen de l'ozone dans les zones rurales en Amérique du Nord, en Europe et au Japon peut être expliqué par le basculement vers un régime limité en NO<sub>x</sub>, et par conséquent, le contrôle continue des émissions des NO<sub>x</sub> réduira le niveau de l'ozone.

**Dans les zones de fond :** Il a été observé que le niveau de l'ozone a augmenté de façon significative dans l'hémisphère nord (+0.15 ppb (0.29 µg/m<sup>3</sup>) par an) et ce, malgré les efforts de contrôle des NO<sub>x</sub> et des COV. Cette augmentation du niveau de fond de l'ozone peut être expliqué par l'augmentation de l'apport de l'ozone à partir des échanges entre la stratosphère et la troposphère, le changement climatique, l'augmentation des émissions du méthane, les émissions des NO<sub>x</sub> par les éclairs, ou une faible titration des oxydes d'azote<sup>f</sup>.

**Dans les zones urbaines :** Malgré la diminution de ses précurseurs, la pollution de l'ozone continue à être un problème majeur dans les zones urbaines avec des dépassements fréquents des seuils de l'OMS<sup>g</sup>. Une augmentation du niveau moyen annuel de l'ozone de 0.33 ppb (0.65 µg/m<sup>3</sup>) a été observé en Amérique du Nord<sup>18</sup>, 0.68 ppb (1.33 µg/m<sup>3</sup>) en Asie de l'Est, 0.27 ppb (0.53 µg/m<sup>3</sup>) en Europe<sup>15,19,20</sup> et 0.23 ppb (0.45 µg/m<sup>3</sup>) en Océanie<sup>h</sup>.

Cette augmentation significative peut être expliquée tout d'abord par la baisse de consommation de l'ozone par le NO<sub>2</sub><sup>21</sup> dû à la réduction des émissions des NO<sub>x</sub>. Une autre hypothèse serait que la

---

<sup>e</sup> partie par milliard : ppb correspond à un rapport de 10<sup>-9</sup>. Par exemple, un microgramme par kilogramme (µg/kg), ou un millimètre cube par mètre cube (mm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

<sup>f</sup> L'effet de titration est la destruction nocturne d'ozone par de fortes concentrations de NO<sub>x</sub> dans les zones fortement polluées.

<sup>g</sup> Organisation Mondiale de la Santé

<sup>h</sup> à l'exception de la république Tchèque, du Mexique et de l'Angleterre

réduction des précurseurs de l’ozone n’ait pas été suffisante pour basculer d’un régime saturé en NO<sub>x</sub> en un régime limité en NO<sub>x</sub> ; ce qui a emmené une augmentation du niveau de l’ozone <sup>17</sup>.

**Tableau II-1:** Tendence moyenne nationale (ppb par an ± écart type (STD)) du niveau moyen de l’ozone dans les sites urbains et ruraux. Ce tableau recense les données de l’évolution temporelle de plus de 10 ans de l’ozone. N est le nombre de stations de mesure<sup>17</sup>.

Pays/régions géographiques	Périodes	Urban stations		Rural stations	
		N	Moyenne ± STD (ppb)	N	Moyenne ± STD (ppb)
America					
Partie Est des USA	1990–2010	–	–	41	–0.12 ± 0.29
West USA		–	–	12	+0.14 ± 0.15
Canada	1995–2014	41	+0.32 ± 0.13	10	–0.01 ± 0.26
Mexico		4	–0.24 ± 0.43	–	–
United States of America		88	+0.09 ± 0.23	217	–0.14 ± 0.24
Eastern North America	2000–2014	140	–0.09 ± 0.22	273	–0.46 ± 0.23
Brazil	2005–2014	4	+0.56 ± 0.32	–	–
Canada		35	+0.49 ± 0.15	6	–0.06 ± 0.54
United States of America		147	+0.17 ± 0.44	105	–0.43 ± 0.31
Mexico		2	–0.55 ± 0.25	–	–
United States of America	2005–2018	147	+0.21 ± 0.37	69	–0.28 ± 0.20
Asia					
Japan	1990–2010	644	+0.32 ± 0.13	–	–
Japan	1995–2014	54	+0.38 ± 0.12	2	–0.01 ± 0.15
China		3	+0.40 ± 0.10	2	+0.35 ± 0.19
South Korea	1999–2010	46	+0.26 ± 0.11	–	–
China (Beijing)	2001–2006	6	+1.10 ± 0.50	–	–
East Asia	2000–2014	217	+0.45 ± 0.13	39	+0.21 ± 0.12
South Korea	2000–2016	54	+0.68 ± 0.53	–	–
China	2005–2014	3	+0.61 ± 0.20	–	–
Israel		2	+0.56 ± 0.35	–	–

## Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique

Japan		55	+0.48 ± 0.35	12	-0.33 ± 0.59
South Korea		200	+0.80 ± 0.39	16	+0.40 ± 0.84
China (Beijing & Shanghai)	2006–2015	3	+0.96 ± 0.19	2	-0.10 ± 0.62
	2007–2018				
Europe					
Sweden	1990–2015	3	+0.27 ± 0.10	–	–
Europe	1995–2012	289	+0.27 ± 0.10	246	~0 ± 0.12
Austria	1995–2014	6	+0.17 ± 0.12	8	-0.03 ± 0.25
Belgium		2	+0.08 ± 0.15	4	+0.02 ± 0.15
Czech Republic		2	-0.33 ± 0.02	5	-0.27 ± 0.07
Estonia		–	–	2	-0.25 ± 0.03
Finland		–	–	6	-0.20 ± 0.06
France		–	–	3	-0.15 ± 0.27
Germany		60	+0.19 ± 0.06	13	-0.01 ± 0.16
Greece		3	+0.18 ± 0.50	–	–
Netherlands		5	+0.19 ± 0.11	6	+0.12 ± 0.04
Norway		–	–	2	-0.15 ± 0.11
Slovenia		2	+0.14 ± 0.08	2	-0.21 ± 0.09
Spain		12	+0.36 ± 0.24	2	-0.40 ± 0.11
Sweden		3	+0.37 ± 0.10	2	-0.23 ± 0.10
Switzerland		11	+0.28 ± 0.11	2	-0.03 ± 0.10
United Kingdom		12	+0.21 ± 0.12	4	+0.02 ± 0.13
France	1999–2012	179	+0.14 ± 0.19	61	-0.12 ± 0.21
France	2000–2010	29	+0.10 ± 0.30	15	-0.16 ± 0.12
Greece		3	+0.41 ± 0.15	2	-0.25 ± 0.15
Italy		20	+0.04 ± 0.30	17	-0.21 ± 0.77
Portugal		8	+0.40 ± 0.33	–	–
pain		14	+0.48 ± 0.53	19	+0.06 ± 0.29
Europe		260	+0.05 ± 0.13	290	-0.17 ± 0.11
Austria	2005–2014	–	–	5	-0.40 ± 0.06
Belgium		2	+0.42 ± 0.05	2	-0.42 ± 0.06
Czech Republic		7	-0.48 ± 0.09	3	-0.63 ± 0.28
France		136	+0.31 ± 0.42	44	-0.11 ± 0.45
Germany		79	+0.09 ± 0.17	68	-0.34 ± 0.11
Greece		4	+0.85 ± 0.43	–	–
Italy		50	+0.43 ± 0.84	16	-0.73 ± 0.55

Lithuania		–	–	2	$-0.55 \pm 0.04$
Portugal		2	$+0.48 \pm 0.12$	–	–
Spain		77	$+0.54 \pm 0.73$	53	$-0.09 \pm 0.62$
Switzerland		–	–	2	$-0.26 \pm 0.06$
United Kingdom		2	$-0.18 \pm 0.34$	22	$-0.57 \pm 0.63$
Germany	2005–2018	79	$+0.18 \pm 0.15$	68	$-0.08 \pm 0.18$
Oceania					
Australia	1995–2014	12	$+0.23 \pm 0.08$	3	$+0.13 \pm 0.07$
New Zealand		–	–	2	$+0.18 \pm 0.05$
Australia	2005–2014	2	$+0.19 \pm 0.04$	–	–

Ces stratégies de contrôle des émissions établies par les différents gouvernements à travers le monde se sont plus focalisées sur les émissions des NO<sub>x</sub> et des COV anthropiques primaires. Pourtant, les émissions des COV biogéniques sont à prendre en compte, surtout dans les zones urbaines (impactées par de fortes émissions des NO<sub>x</sub>) qui se trouvent à côté des forêts et espaces naturels comme l’a suggéré Chameides<sup>22</sup>; sans quoi la politique de réduction de la pollution de l’ozone serait inefficace<sup>23</sup>. De plus, la séparation de ces régimes chimiques en « saturé en NO<sub>x</sub> » dans les zones urbaines et « limité en NO<sub>x</sub> » dans les zones rurales s’est avérée être simpliste et erronée selon une étude très récente<sup>24</sup> de Newland en 2021. En effet, en faisant une étude sur la formation des espèces secondaires comme l’ozone et les aérosols organiques secondaires à Beijing, l’une des plus grandes mégapoles du monde, il a découvert que les régimes chimiques dépendaient du moment de la journée : dans la matinée, le régime saturé en NO<sub>x</sub> dominait la photochimie tandis que le régime limité en NO<sub>x</sub> dominait pendant la soirée.

Une stratégie efficace de réduction du niveau de l’ozone dans les zones urbaines serait donc de combiner les réductions significatives des émissions des COV (biogéniques et anthropiques) avec de légers changements dans les émissions des NO<sub>x</sub><sup>25</sup> tout en prenant en compte l’évolution des régimes chimiques diurnes et locaux.

Donc, en plus de la non-linéarité de la relation entre l’ozone et ses différents précurseurs, nous observons une très grande complexité dans cette relation.

#### I.4.1 La pandémie du COVID 19 - révélatrice de cette complexité

Durant le confinement lié à la pandémie du COVID-19 en 2020, plusieurs études ont été menées afin d’évaluer si la réduction des émissions des précurseurs de l’ozone était suffisamment

importante pour réduire le niveau de l’ozone dans la troposphère. Tandis qu’une réduction du niveau de l’ozone a été observée dans plusieurs zones à travers l’hémisphère nord<sup>26</sup>, une augmentation du niveau d’ozone a été observée dans plusieurs zones urbaines<sup>15,27–31</sup>.

Cela montre non seulement que les impacts du COVID-19 sur la baisse de l’activité humaine et les émissions de polluants dans l’air ne sont pas uniformes dans le monde, et cela souligne encore la grande complexité et la non-linéarité des relations entre l’ozone et ses précurseurs. En plus de la baisse de la titration de l’ozone par NO, il y a également les paramètres météorologiques à prendre en compte ainsi que l’apport des COV biogéniques qui jouent tous un rôle très important dans cette complexité<sup>29,32,33</sup>.

## I.5 Quels sont les facteurs qui contrôlent le niveau de l’ozone ?

Le niveau de l’ozone observé à la surface de la terre dépend de quatre facteurs principaux : (i) les émissions de ses précurseurs (Principalement les NO<sub>x</sub> et les COV), (ii) les réactions photochimiques induisant la formation et la destruction de l’ozone ainsi que les flux actiniques qui contrôlent cette photochimie (chimie de l’ozone), (iii) le transport de l’ozone et de ses précurseurs loin des sources d’émissions (la dynamique) et enfin (iv) la perte des espèces chimiques par dépôt solide ou liquide<sup>34,12</sup>. Tous ces facteurs dépendent individuellement des conditions météorologiques. Le changement climatique aura donc un impact sur la production d’ozone.

## I.6 Impact du changement climatique sur le niveau de l’ozone

Les projections des modèles prédisent une augmentation du niveau de l’ozone (dans la basse troposphère) dans les régions polluées et une diminution de l’ozone à l’échelle globale due à la forte intensité du puits chimique<sup>i</sup> de l’ozone.

Le changement climatique entrainera plusieurs phénomènes qui seront les moteurs clés du changement du niveau de l’ozone dans le futur en affectant ses processus de production et de dépôt humide<sup>35,36,37</sup>. Parmi ces phénomènes, nous avons : l’échange entre la stratosphère et la troposphère, l’augmentation de la quantité de la vapeur d’eau, les émissions des NO<sub>x</sub> par les éclairs et par la terre ainsi que des émissions biogéniques.

---

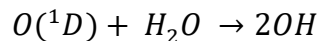
<sup>i</sup> Puits chimiques : réactions chimiques aboutissant à la disparition de l’ozone dans l’atmosphère.

### I.6.1 Echange entre la stratosphère et la troposphère

L’augmentation future du niveau de l’ozone pourrait être expliquée en partie par la contribution significative de l’apport de la stratosphère<sup>i</sup>, qui aurait été jusqu’à présent sous-estimée<sup>38,39,40,41</sup>.

### I.6.2 La vapeur d’eau

Également, une augmentation de la température entrainera un effet de baisse du niveau de l’ozone dans la basse troposphère en raison de l’augmentation de la vapeur d’eau induisant une l’accélération de la perte chimique de l’ozone<sup>35,42,43</sup>. La destruction de l’ozone liée à l’augmentation de la vapeur d’eau se produit selon la réaction suivante :



Le composé formé à la suite de cette réaction est le radical OH : le « détergent » de l’atmosphère. Ce dernier réagit directement avec l’ozone. Donc, plus la vapeur d’eau augmente, plus il y a de production de radicaux OH entrainant la destruction d’ozone.

### I.6.3 Les émissions des NO<sub>x</sub> par les éclairs

Le changement climatique augmentera la fréquence des éclairs et donc des émissions de NO<sub>x</sub> par ces derniers. Les émissions de NO<sub>x</sub> par les éclairs ont une contribution de plus de 10 ppb dans la quantité de l’ozone de la haute troposphère<sup>44,45</sup> ; elles influent aussi sur l’ozone de la basse troposphère, surtout dans les zones d’altitude<sup>46,47</sup>.

### I.6.4 Les émissions de NO<sub>x</sub> par le sol

Une variation des émissions des NO<sub>x</sub> par le sol<sup>k</sup> due aux variations météorologiques et du climat modulera le niveau de l’ozone. En effet, Les projections futures prédisent une augmentation significative des émissions de NO<sub>x</sub> par le sol due au changement climatique (23 % plus élevées en

---

<sup>i</sup> Les échanges de l’ozone de la stratosphère vers la troposphère seront significatifs en raison de la reconstitution de la couche d’ozone.

<sup>k</sup> Durant la nitrification, la dénitrification ou la chimiodénitrification



2100 comparées aux émissions de 2000 selon le scénario A2 du GIEC)<sup>48,49</sup> dégradant ainsi la qualité de l’air.

Les émissions de NO<sub>x</sub> par le sol dominant dans les zones rurales où la production de l’ozone est typiquement connue sous un régime limité en NO<sub>x</sub>. Il est attendu que les émissions de NO<sub>x</sub> par le sol déclenchent une forte production locale de l’ozone (expliquant 50 % de l’augmentation du niveau de l’ozone avec la température dans les zones rurales) avec une augmentation de 3-5 ppb (pouvant aller jusqu’au 16 ppb)<sup>50</sup>.

### I.6.5 Linéarité entre l’ozone et la température

L’ozone augmente avec la température. Cette relation de linéarité positive implique que le réchauffement climatique détériorera l’ozone à la surface de la terre surtout dans les régions industrielles sans même l’augmentation des émissions anthropiques : cet impact est connu sous le nom de « pénalité du climat »<sup>51</sup>.

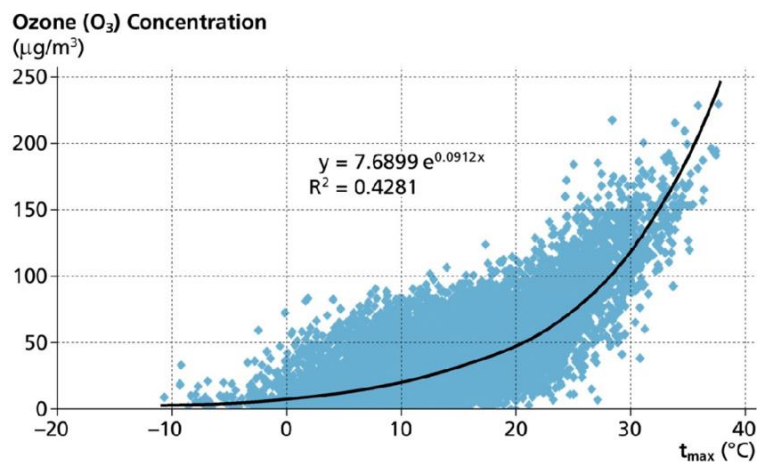


Figure II.4: Corrélation de l’ozone avec la température

### I.6.6 Les émissions biogéniques

Les émissions des COV biogéniques varient en fonction des types de plantes et dépendent fortement de la météo. La température est l’un des facteurs clés contrôlant les émissions biogéniques due à la nature de la photosynthèse. En effet, il a été

<sup>1</sup> Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat

montré dans plusieurs études que les émissions biogéniques de l'isoprène et des monoterpènes varient de façon exponentielle avec la température<sup>52</sup>. C'est justement ce qui conduit à la dépendance positive de l'ozone avec la température surtout dans les zones urbaines où les concentrations en NO<sub>x</sub> sont élevées<sup>53,54</sup>.

En effet, des études de modélisation ont montré qu'en augmentant la température de 3 °K<sup>m</sup> sur uniquement les émissions biogéniques, l'isoprène biogénique augmentait de 6 à 31 % et l'ozone augmentait de plus de 2 ppb dans les moyennes latitudes.

Une augmentation de l'isoprène affecte aussi la production des PAN (peroxy acetate nitrate) qui sont des réservoirs des NO<sub>x</sub>. Les PAN peuvent être transportés à longue distance et produire de l'ozone<sup>55</sup>.

Cependant, ces modèles de projection peuvent être influencés par les incertitudes sur la chimie de l'isoprène et les interactions avec la biosphère (i.e. (i) changement du type de végétation (récession des forêts tropicales), (ii) l'environnement dans le futur (CO<sub>2</sub> élevé pouvant augmenter la vitesse de la photosynthèse, changement de température, de précipitation...)) peuvent altérer naturellement la biodiversité de la végétation ; ce qui peut conduire à de larges variations des émissions biogéniques<sup>53</sup>.

### I.6.7 Effet de la sécheresse

La sécheresse due au changement climatique pourrait également réduire les émissions globales de l'isoprène biogénique de 17%<sup>56</sup> ; car une diminution de l'eau réduit le taux de la photosynthèse et de la conductance stomatique. De plus, dans les températures extrêmes (> 40 °C), les émissions biogéniques sont inhibées ; ce qui affecte négativement les activités cellulaires<sup>57</sup>.

## I.7 Lumière sur les COV précurseurs de l'ozone troposphérique

### I.7.1 Définition

Plusieurs définitions existent quant à la notion de COV. Selon l'Agence Américaine de la Protection de l'environnement (US Environmental Protection Agency USEPA), les composés organique

---

<sup>m</sup> Degrés Kelvin : Degrés Kelvin = degrés Celsius + 273.15

volatiles sont définis comme tous les composés organiques (à l'exception du méthane) qui une fois libérés dans l'atmosphère peuvent y demeurer suffisamment longtemps et participer à des réactions photochimiques. Les COV sont émis par une multitude de sources. Le méthane est exclu de cette grande famille de COV en raison de sa faible réactivité, de sa large présence naturelle dans l'air, de sa longue durée de vie dans l'atmosphère (12-15 ans) et de son impact sur le climat en tant que Gaz à effet de serre.

### I.7.2 Sources

Il existe des COV qui sont émis directement dans l'atmosphère par des sources liées aux activités humaines (transport, industries, résidentiel) et des sources naturelles dont la plus dominante est la source de COV d'origine biogénique. Les émissions biogéniques représentent 90 % des émissions globales des COV<sup>58,59</sup> dans le monde. L'isoprène et les monoterpènes représentent à eux seuls 60 % des émissions biogéniques.

Les émissions globales d'isoprène proviennent essentiellement des arbres à feuilles ; celles des monoterpènes proviennent essentiellement des arbres résineux et des conifères.

### I.7.3 Classification

Les COV regroupent un grand nombre d'espèces organiques aux propriétés physico-chimiques et réactivités variées. Selon leur structure moléculaire<sup>n</sup>, ils sont classés en plusieurs familles et parmi elles nous trouvons :

- **Les alcanes** : les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule  $C_nH_{2n+2}$ . Ils sont constitués de simples liaisons C-C et C-H. Ils sont stables en raison de leur faible réactivité.
- **Les alcènes** : les alcènes sont des hydrocarbures insaturés de formule  $C_nH_{2n}$  et caractérisés par la présence d'au moins une double liaison covalente entre deux atomes de carbone.
- **Les alcynes** : les alcynes sont des hydrocarbures insaturés de formule  $C_nH_{2n-2}$  et caractérisés par la présence d'une triple liaison covalente entre deux atomes de carbone.

---

<sup>n</sup> fonctions chimiques et degré d'insaturation

- **Les composés aromatiques** : les composés aromatiques sont des composés dont les atomes forment des structures cycliques particulièrement stables comprenant le benzène, le toluène, les xylènes et les triméthylbenzènes. Cette structure cyclique est appelée cycle benzénique et possède des doubles liaisons délocalisées.
- **Les aldéhydes** : les aldéhydes sont les COV faisant partie du groupe des carbonyles, c'est à dire comportant un groupe carbonyle (CO). Leur formule générale est R-CHO.
- **Les cétones** : Les cétones sont également des COV faisant partie de la famille des carbonyles. Leur formule brute est R-CO-R'.
- **Les alcools** : ce sont les COV contenant la fonction R-OH.
- **Les acides carboxyliques** : ce sont des COV contenant la fonction R-COOH.

Les alcanes, les alcènes, les alcynes et les composés aromatiques sont appelés les Hydrocarbures Non Méthaniques (HCNM). Ils sont uniquement constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les aldéhydes, cétones, alcools et les acides carboxyliques sont regroupés sous l'appellation COVO pour COV oxygénés. La Figure II.5 montre la structure chimique de quelques composés organiques volatiles ainsi que leurs familles chimiques.

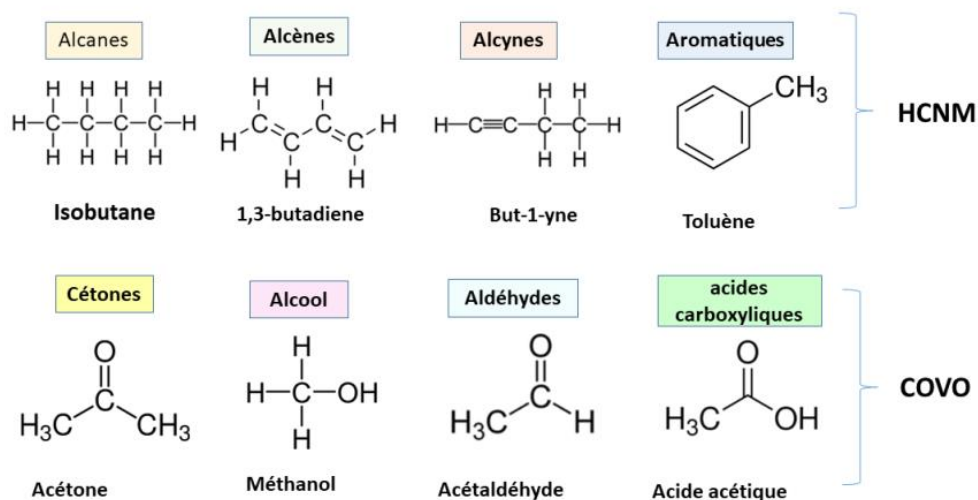


Figure II.5: Familles chimiques des COV et exemples de composés <sup>60</sup>.

### 1.7.4 COV précurseurs de l'ozone troposphérique

Les COV primaires sont émis dans l'atmosphère et vont subir des réactions d'oxydation, selon un cycle dans lequel l'ozone est produit. Chaque COV a une réactivité propre vis-à-vis du radical OH et un potentiel de formation de l'ozone. L'une des manières de savoir quelles familles de COV

participent le plus à la production de l'ozone est de passer par des métriques de réactivité chimique comme le potentiel de formation de l'ozone par les COV<sup>o</sup> qui est obtenu en multipliant les émissions (ou la concentration) du COV donné par des indices PCOP.

#### I.7.4.1 Potentiel de formation de l'ozone par les COV

Noté OFP, c'est-à-dire Ozone Formation Potential, il est obtenu en faisant le produit des émissions ou des concentrations de chaque COV par l'un des indices PCOP ou MIR. Tandis que le PCOP est adapté aux situations générales en Europe, le MIR est plutôt adapté aux situations générales d'Amérique du Nord. Nous nous focaliserons donc plus sur les PCOP dans cette étude.

##### a. Le Potentiel de Création de l'Ozone Photochimique (PCOP)

Nous avons vu que selon sa nature chimique, chaque COV à une réactivité spécifique dans le cycle de formation de l'ozone. Le potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP ; en anglais, Photochemical Ozone Creating Potential : POCP) est un indicateur permettant de quantifier la capacité d'un COV à produire de l'ozone troposphérique. Derwent et ses collègues<sup>61</sup> ont développé pour chaque COV (les plus abondants), un calcul du potentiel de création de l'ozone photochimique afin de constituer une échelle de réactivité relative utilisée pour estimer la participation potentielle d'un COV dans la production de l'ozone photochimique.

Cet indice caractérise la modification de la production d'ozone photochimique lorsque l'émission d'un COV considéré est modifié. Pour sa détermination, des modèles numériques chimique MCM (Master Chemical Mechanism) ont été mis en œuvre afin de simuler des épisodes de forte production d'ozone sur le Nord de l'Europe dans des environnements urbains. Le principe de la technique de l'évaluation du PCOP consiste à ajouter successivement un COV (précurseur de l'ozone) à une situation de référence fixée dans le modèle. On attribue ensuite la variation des évolutions de l'ozone obtenue à ce COV dans le modèle MCM afin d'estimer l'impact de chaque COV sur la production d'O<sub>3</sub>. Afin de définir une échelle de réactivité relative, il est nécessaire de prendre un COV ou un groupe de COV comme référence. L'éthylène est pris comme le COV référent et la valeur de son POCP est de 100.

La formule du PCOP est alors :

---

<sup>o</sup> Car il y a également un potentiel de formation de l'ozone par les oxydes d'azote.

$$PCOP_i = 100 \times \frac{I_{COVi}}{I_{\text{éthylène}}}$$

Où  $I_{COVi}$  est l'incrément d'ozone avec un COV  $i$ .

$I_{\text{éthylène}}$  est l'incrément d'ozone avec l'éthylène.

### b. Méthode des MIR

Les MIR (Maximum Incremental reactivity) est une autre échelle de mesure de la réactivité des COV vis-à-vis de la formation de l'ozone. Il a été développé par Carter en 1994<sup>62</sup>. Dans cette approche, les conditions les plus favorables à l'observation du maximum de réactivité pour chaque COV sont représentées après la mise en place d'une très grande variété de scénarios de pollution. Contrairement au PCOP, la référence n'est pas un composé individuel mais plutôt un mélange de gaz.

La méthode MIR s'exprime comme suit :

$$MIR = \frac{\text{Quantité d'ozone formée}}{\text{Quantité de COV ajoutée}}$$

Les valeurs de PCOP ainsi que des MIR de quelques COV par grandes familles chimiques sont renseignés dans le Tableau 2. Les COV utilisés dans notre étude sont colorés en bleus. La liste complète de tous les PCOP ainsi que des MIR seront dans les annexes.

Une grande différence de réactivité est observée non seulement entre les familles de COV mais aussi entre les COV eux-mêmes. Les alcènes dominant en termes de réactivité avec une valeur de PCOP compris entre 70 et 173. L'isoprène et le trans-2-butène sont les COV qui produisent le plus d'ozone avec un PCOP égale à 173. Ils sont suivis par les composés aromatiques et les COVO oxygénés. Les aromatiques les plus réactifs sont les aromatiques à 9 atomes de carbones, les xylènes et les éthyl-toluènes. Les COVO les plus abondants en termes de contribution à la production d'ozone sont surtout les méthylglyxol, la méthacroléine<sup>p</sup>, le formaldéhyde, et l'acétaldéhyde.

Le benzène a la plus faible contribution à la production d'ozone en termes de PCOP suivie par les alcanes.

---

<sup>p</sup> Produit d'oxydation de l'isoprène

En termes de MIR, les mêmes grandes familles de composés dominant même si la dominance diffère légèrement par COV individuel.

De nombreux COV parmi les plus réactifs ont été mesurés par Atmo AuRA, notamment dans le cadre d’un projet en partenariat avec le conseil départemental de l’Isère, sur un site rural et un site urbain à Grenoble et à Lyon respectivement. De plus, dès 2022, Atmo AuRA est doté d’un appareil de mesure (GCFID) permettant de réaliser des analyses de COV oxygénés sur le site urbain de Lyon Centre et, à partir de 2023 sur un site rural. A noter qu’une étude récente montre que les produits chimiques volatiles émis par le résidentiels (Macdonald et al., 2018) , dans lesquels sont inclus les pesticides, l’enrobage, les encres d’imprimante, les adhésifs, les nettoyeurs, les produits d’hygiène personnelle , ont une contribution non négligeable à la formation de l’ozone. Les auteurs Coggon et al. (2021) montrent également que ce phénomène peut amener à des modifications non négligeables dans les cadastre et l’ordre des potentiel de formation d’ozone. Les émissions de ces composés sont généralement diffuses et difficiles à répertorier mais pourraient ainsi constituer une part non négligeable des COV en milieu urbain.

**Tableau II-2 :** Réactivités PCOP et MIR des quelques familles de COV<sup>61,63</sup>. Les COV colorés en bleu sont ceux qui seront utilisés pendant cette étude.

COV	PCOP	MIR
Alcanes		
<b>Éthane</b>	<b>3</b>	<b>0.26</b>
Propane	9	0.46
<b>N-butane</b>	<b>18</b>	<b>1.08</b>
Isobutane	20	1.18
N-pentane	22	1.22
Isopentane	21	0.88
N-hexane	20	1.14
2-methylpentane	26	1.4
N-heptane	15	0.97
Octane	13	0.8
Nonane	11	0.68
Décane	12	0.59
Undécane	12	0.52
Dodécane	12	0.47
Cyclohexane	20	1.14
Alcènes		

## Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique

<b>Éthylène</b>	<b>100</b>	<b>8.88</b>
<b>Propylène</b>	<b>134</b>	<b>11.57</b>
But-1-ene	108	9.57
1-Pentene	89	7.07
Hex-1-ene	92	5.35
Trans-2-butène	173	15.2
1-pentene	89	7.07
<b>Isoprène</b>	<b>173</b>	<b>10.48</b>
1,3-butadiene	120	12.45
<b>α-pinène</b>	<b>109</b>	<b>4.49</b>
<b>β-pinène</b>	<b>70</b>	<b>3.43</b>
<b>Limonène</b>	<b>134</b>	<b>4.5</b>
<b>Ocimène</b>	<b>78,25</b>	<b>4,1</b>
<b>Terpènes</b>	<b>78,25</b>	<b>3,98</b>
Alcynes		
Acétylène	4	0.95
Propène	101	6.67
Aromatiques		
Benzène	1	0.69
<b>Toluène</b>	<b>33</b>	<b>3.93</b>
<b>O-xylène</b>	<b>79</b>	<b>7.58</b>
M-xylène	94	9.73
P-xylène	74	5.78
Éthylbenzène	36	2.96
<b>1,2,3-triméthylbenzène</b>	<b>125</b>	<b>11.94</b>
<b>1,2,4-triméthylbenzène</b>	<b>137</b>	<b>8.83</b>
<b>1,3,5-triméthylbenzène</b>	<b>141</b>	<b>11.75</b>
Styrène	7	1.66
Propylbenzène	26	1.96
m-Ethyltoluene	82	7.39
o-Ethyltoluene	65	5.54
p-Ethyltoluene	60	4.39
<b>COVO</b>		
<b>Méthanol</b>	<b>8</b>	<b>0.66</b>
<b>Acétaldéhyde</b>	<b>59</b>	<b>6.46</b>
Acétone	4	0.31
<b>Formaldéhyde</b>	<b>78</b>	<b>9.59</b>
<b>Ethanol</b>	<b>17</b>	<b>1.45</b>
Diethylether	53	3.65



## Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique

Ethyl acetate	11	0.59
Formic acid	1	0.062
Acetic acid	6	0.67
Methylglyoxal	163	16.6
Methacrolein	136	5.96
<b>Methylethylketone</b>	<b>18</b>	<b>1.45</b>

### I.7.4.2 Rôle des COV biogéniques dans la formation de l'ozone troposphérique

La végétation émet principalement des alcènes et quelques COV oxygénés. Ce sont justement ces groupes qui dominent en termes de réactivité dans la production d'ozone. Les COV biogéniques sont très particuliers, car ils sont à la fois précurseurs dans la formation de l'ozone et aussi précurseurs des aérosols organiques secondaires.

Les COV biogéniques étant très réactifs, notamment l'isoprène, ils réagissent plus rapidement avec le radical OH que les COV anthropiques.

Plusieurs études ont montré l'impact significatif des COV biogéniques sur la formation de l'ozone surtout dans les conditions de températures élevées, de fortes radiations solaires et de haut niveau d'oxydes d'azote<sup>64-69</sup>. Cependant, l'impact des COV biogéniques dépend des régions et de leurs végétations et des saisons<sup>66,69,70</sup>.

Le niveau de l'ozone dans les zones urbaines étant plus sensibles aux émissions des COV qu'aux NOx<sup>71,72</sup>, les COV biogéniques contribueraient fortement aux fortes pollutions de l'ozone dans ces régions<sup>73,67,74</sup>. L'isoprène étant le plus dominant des COV, il contribuerait ainsi à 10-20 % à la production de l'ozone<sup>75,76</sup>.

Les COV oxygénés carbonylés émis par la végétation comme le formaldéhyde, les cétones et l'acétaldéhyde<sup>75</sup> contribueraient également fortement à la production de l'ozone.

## Conclusion

L’ozone troposphérique est un polluant secondaire qui a des impacts néfastes sur la santé humaine, le climat et les écosystèmes. Ses précurseurs principaux sont les  $\text{NO}_x$  et les COV. Les régimes chimiques de production d’ozone ont été utilisés depuis des décennies pour adopter des mesures de réduction des émissions des  $\text{NO}_x$  et des COV afin de réduire le niveau de l’ozone. Cependant, malgré une diminution globale des émissions des précurseurs, l’ozone continue d’augmenter dans les zones urbaines à travers le monde. Plusieurs hypothèses sur lesquelles la communauté scientifique continue de travailler ont été émises. Parmi celles-ci, la piste que d’autres paramètres pas suffisamment considérés contribueraient fortement aux niveaux d’ozone, comme les émissions de COV biogéniques. En effet, on a découvert que les émissions biogéniques contribueraient fortement aux épisodes d’ozone en zones urbaines.

Afin de prendre en compte l’effet de l’ensemble des COV dans la formation de l’ozone, plusieurs indices ont été développés comme le PCOP et le MIR. Chaque COV, dépendant de sa réactivité, a un indice spécifique. Nous avons vu que les alcènes (dans lequel figurent les COV biogéniques), les COV oxygénés et les COV aromatiques dominant en termes de contribution à la formation potentielle de l’ozone.

Dans la deuxième partie de ce rapport, nous allons appliquer la première partie théorique, qui se focalisait sur les connaissances internationales, à la région Auvergne-Rhône-Alpes. Pour cela, nous allons faire d’abord l’état des lieux des COV qui ont été mesurés dans la région. Puis dans un second temps, nous calculerons le potentiel de formation de l’ozone des COV utilisés dans le modèle de chimie-transport chimère par les deux méthodes (MIR et POCP).

## II Partie 2 -Résultats de notre étude

### II.1 Etat des lieux sur les COV en AuRA

Depuis 2006, plusieurs mesures de COV ont été effectuées de manière ponctuelle sur des sites urbains, périurbains, ruraux, trafics, industriels et résidentiels à Grenoble, Lyon, Valence, Saint-Etienne...

En particulier, lors d’une campagne de mesure effectuée dans la région dans le cadre d’un projet avec le Conseil Départemental de l’Isère, une quarantaine de COV considérés comme les principaux précurseurs de l’ozone ont été mesurés. Cependant, parmi ces molécules, seules l’isoprène et le limonène sont présents et font partie des COV biogéniques.

### II.2 Calcul du Potentiel de Formation de l’ozone pour les COV émis en Auvergne-Rhône-Alpes

Atmo Auvergne Rhône Alpes modélise la dispersion des COV biogéniques et anthropiques avec le model CHIMERE<sup>17</sup>. Ce modèle de dispersion, transport et chimie atmosphérique utilise les données des cadastres des émissions annuels produits par Atmo AuRA<sup>18</sup> et EMEP<sup>19</sup> pour les sources anthropiques, et le cadastre des émissions biogéniques produit par le modèle MEGAN<sup>20</sup>. Le bilan des émissions et concentrations présenté et étudié par la suite provient de l’étude d’Atmo AuRA sur l’ozone de 2020<sup>21</sup>.

#### II.2.1 Bilan des émissions en Auvergne-Rhône-Alpes

Le calcul du cadastre des émissions biogéniques est basé sur une estimation des émissions en fonction du type d’occupation des sols. Selon le type de végétation, il existe des facteurs d’émissions spécifiques permettant de calculer les niveaux d’émission de COV biogénique. Le modèle MEGAN réalise par la suite, le calcul des émissions horaires en fonction des conditions météorologiques.

---

<sup>17</sup> <https://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>

<sup>18</sup> <https://www.atmo-auvergnerhonealpes.fr/>

<sup>19</sup> <https://www.emep.int/>

<sup>20</sup> <https://bai.ess.uci.edu/megan>

<sup>21</sup> [https://www.atmo-auvergnerhonealpes.fr/sites/ra/files/atoms/files/travauxozonetropospherique\\_connaissances\\_et\\_actions\\_juillet2020.pdf](https://www.atmo-auvergnerhonealpes.fr/sites/ra/files/atoms/files/travauxozonetropospherique_connaissances_et_actions_juillet2020.pdf)

Parmi les COV biogéniques estimés, il y a : l'isoprène et les monoterpènes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, ocimène, limonène).

Les cadastres d'émissions anthropiques des modèles de dispersion sont généralement fournis comme une donnée d'entrée et sont prétraités avant leur utilisation dans les modèles. Le cadastre issu des inventaires est en général exprimés en COVNM totaux annuel (COV non méthanique). Dans CHIMERE, pour obtenir des espèces de COV plus détaillées, un traitement des données est réalisé sur la base de deux tables de coefficients spécifiques à travers :

- Une table de spéciation permettant de lier les activités émettrices données par SNAP (Selected Nomenclature for reporting of Air Pollutants) à des noms de molécules COV.
- Une table d'agrégation qui permet de regrouper plus de 200 molécules COV issues de la spéciation vers 18 familles de COV.

Les 18 familles de COV sont par la suite modélisées dans CHIMERE (transport dans l'atmosphère et chimie) sur une grille de calcul. Les niveaux de concentrations de ces COV mais aussi leur interaction chimique avec les polluants comme l'Ozone, les NOX etc... sont ici modélisés pour chaque pas de temps chimique et physique dans le modèle. Une sortie de la concentration instantanée horaire est sauvegardée pour suivre les niveaux. **Ces 18 COV émis représentent des familles d'espèces de COV** du fait de l'agrégation. Chaque polluant réel avant spéciation possède un POCP ou un MIR relativement proche de l'espèce famille dans lequel il a été regroupé. Pour simplifier les traitements, il a donc été choisi uniquement de traiter ces 18 COV et d'en calculer les valeurs des POCP.

Les émissions anthropiques de COV utilisées dans CHIMERE sont principalement constituées de : l' $\alpha$ -pinène, du  $\beta$ -pinène, de l'éthane, de l'éthylène, du propylène, de l'isoprène, de l'acétaldéhyde, du méthyl éthyl cétone, du méthanol, du formaldéhyde, du n-butane, du o-xylène des triméthylbenzènes, du toluène et de l'éthanol. Dans le **Tableau II-1**, la liste des COV utilisés pour cette étude ainsi que leurs notations dans CHIMERE et le type d'émissions correspondant sont répertoriés. Par soucis de concordance, la même notation dans le modèle sera conservée pour toutes les figures.

**Tableau II-1:** La liste des COV émis et utilisés par CHIMERE. emi\_anthr = émissions anthropiques, emi\_bio = émissions biogéniques.

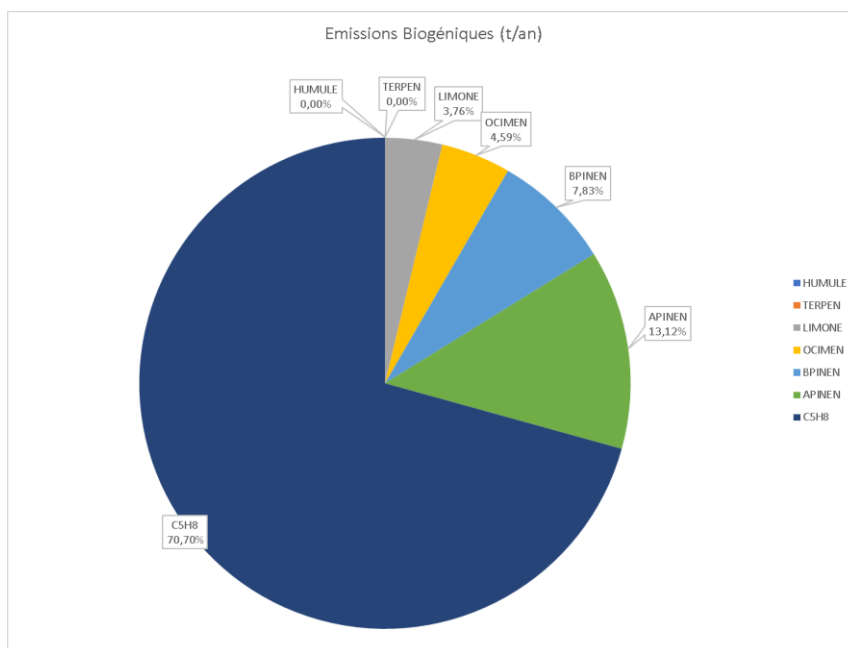
COV	Emissions	Noms
APINEN	emi_anthr emi_bio	α-pinène
BPINEN	emi_anthr emi_bio	β-pinène
C2H4	emi_anthr	éthylène
C2H6	emi_anthr	Ethane
C3H6	emi_anthr	Propylène
C5H8	emi_anthr	Isoprène
CH3CHO	emi_anthr	Acétaldehyde
CH3COE	emi_anthr	Méthyl ethyl cétone (MEK)
CH3OH	emi_anthr	Méthanol
HCHO	emi_anthr	Formaldehyde
NC4H10	emi_anthr	n-butane
OCIMEN	emi_bio	Ocimène
OXYL	emi_anthr	o-xylène
TERPEN	emi_bio	Terpènes
TMB	emi_anthr	Triméthylbenzenes
TOL	emi_anthr	Toluène
LIMONE	emi_bio	limonène
C2H5OH	emi_anthr	éthanol

En termes de proportion, les émissions biogéniques représentent la majorité des émissions totales de COV de la région Auvergne-Rhône-Alpes soit 58% (source = somme des émissions issue du modèle MEGAN + cadastre des émissions anthropiques régionale estimé par Atmo AURA avant spéciation et agrégation). Selon les sources de cadastres utilisées (avant ou après spéciation, après l’agrégation des émissions anthropique, cadastre MEGAN ou cadastre biogénique Atmo AURA), la proportion des émissions biogéniques varie de 51% à 70%<sup>22</sup>.

---

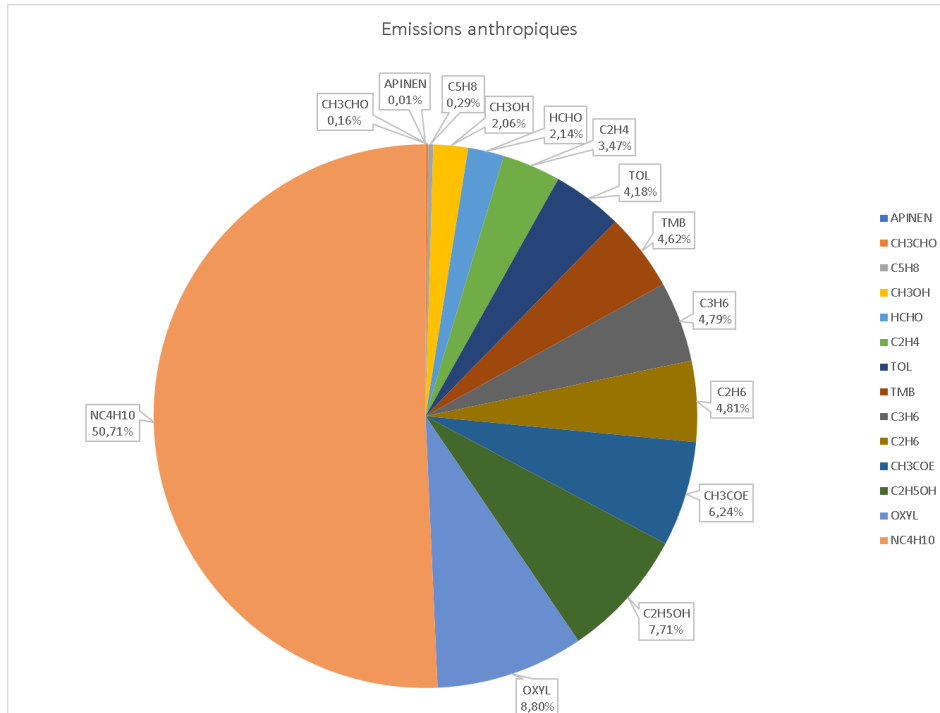
<sup>22</sup> [https://www.atmo-auvergnerhonealpes.fr/sites/ra/files/atoms/files/travauxozonetropospherique\\_connaissances\\_et\\_actions\\_juillet2020.pdf](https://www.atmo-auvergnerhonealpes.fr/sites/ra/files/atoms/files/travauxozonetropospherique_connaissances_et_actions_juillet2020.pdf)

La contribution en masse des espèces chimiques évaluées dans le cadastre biogénique de MEGAN montre que l’Isoprène est l’espèce majoritaire avec une contribution de 71 % aux émissions totales des COV. Ce composé est suivi par les monoterpènes ( $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène avec une contribution de 13% et 8 % respectivement). La **Figure II.1** résume la répartition des émissions de COV biogéniques issue du modèle MEGAN dans la région Auvergne-Rhône-Alpes .



**Figure II.1 :** Emissions annuelles (t/an) des COV biogéniques (COVB) renseignés par MEGAN

Les composés recensés à partir du cadastre des émissions anthropiques de la région (après spéciation et agrégation) possède la répartition des masses suivante : le N-Butane (NC4H10) est majoritaire (51%) suivi par l’o-xylène (OXYL) 9% et l’éthanol (C2H5OH) 8% (voir **Figure II.2**)



**Figure II.2:** Emissions annuelles (t/an) des COV anthropiques. Source cadastre d'Atmo Auvergne Rhône Alpes (après spéciation et agrégation des COV totaux)

### II.2.2 Bilan des concentrations modélisées

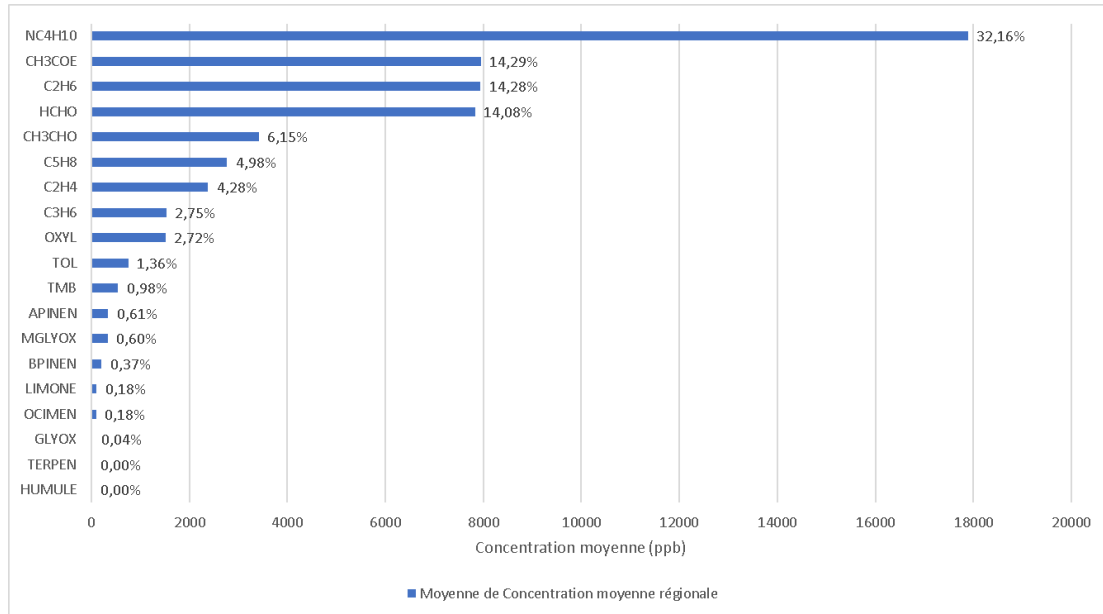
A partir du résultat de la simulation du modèle CHIMERE réalisée sur l'année 2018, les concentrations moyennes annuelles (en ppb) des COV ont été extraites. Il s'agit de la moyenne annuelle de toutes les mailles cartographiques de la première couche du modèle à l'intérieur de la région AURA. Le **Tableau II-2** montre la liste des COV présents dans les sorties en concentration de CHIMERE.



**Tableau II-2 :** Liste des COV modélisé par CHIMERE

COV	Noms
APINEN	$\alpha$ -pinène
BPINEN	$\beta$ -pinène
C2H4	éthylène
C2H6	Ethane
C3H6	propylène
C5H8	Isoprène
CH3CHO	Acétaldehyde
CH3COE	Méthyl ethyl cétone
GLYOX	glyoxylate
HCHO	Formaldehyde
LIMONE	Limonène
MGLYOX	Méthyl glyoxylate
NC4H10	n-butane
OCIMEN	Ocimène
OXYL	o-xylène
TMB	Trimethylbenzenes
TOL	Toluène

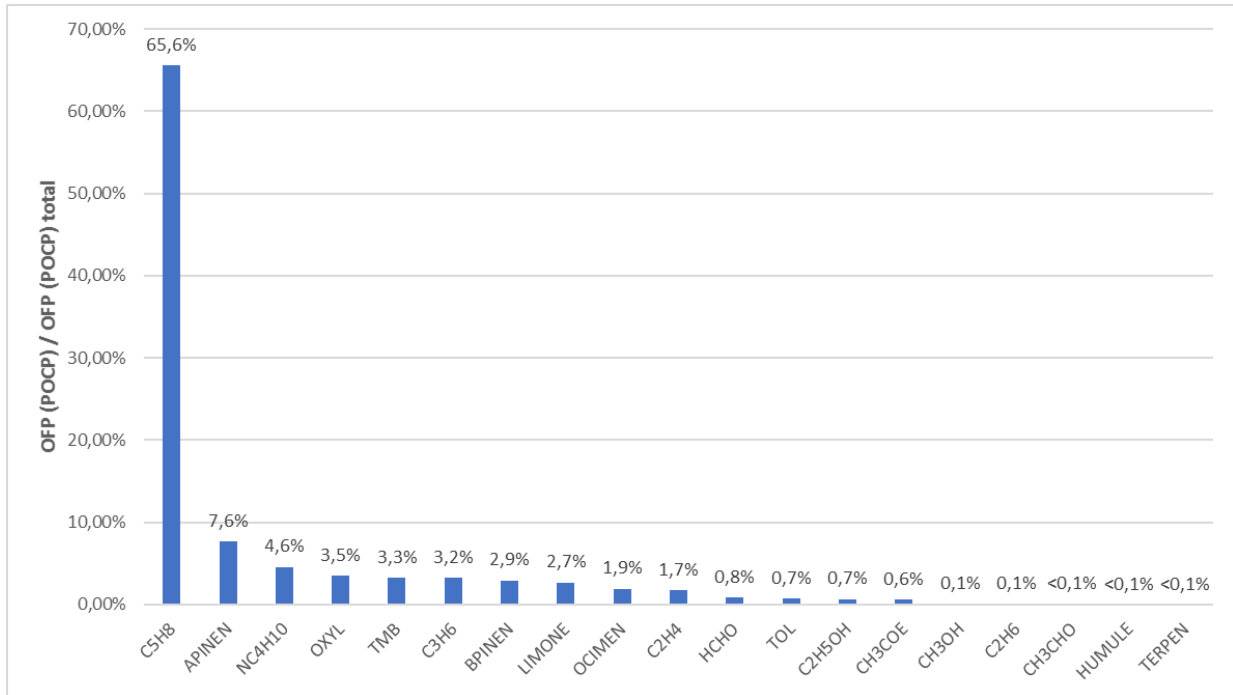
La proportion des concentrations moyennes de la région Auvergne Rhône Alpes montre que les alcanes (n-butane et l'éthane) sont à nouveau les COV les plus abondants dans la région Auvergne-Rhône-Alpes avec une contribution totale de plus de 46 %. Les alcanes sont suivis par les COV oxygénés (34.5 %) et les alcènes (13 %). Les COV les moins abondants dans la région sont les terpènes et les glyoxylates. La classification des concentrations des COV par ordre décroissant de contribution sont représentés dans la **Figure II.3**. A noter que l'isoprène qui était l'espèce majoritaire en masse dans les émissions biogéniques n'a plus qu'une contribution de l'ordre de 4% sur la moyenne régionale des concentrations. Cela s'explique par sa forte réactivité et rapidité de transformation dans l'atmosphère prise en compte dans CHIMERE.



**Figure II.3:** Concentrations moyennes régionale des COV dans la région Auvergne Rhone modélisé (moyenne sur l'intérieur de la région dans la 1<sup>ère</sup> couche de la grille de calcul CHIMERE). NC4H10= n-butane, CH3COE=Méthyl éthyl cétone, C2H6=éthane, HCHO = formaldéhyde, CH3CHO = acétaldéhyde, C5H8 = isoprène, C2H4 = éthylène, C3H6=propylène, OXYL=o-xylène, TOL = toluène, TMB= Triméthylbenzènes, APINEN =  $\alpha$ -pinène, MGLYOX = BPINEN =  $\beta$ -pinène, LIMONE = limonène, OCIMEN=ocimène, GLYOX=glyoxylate

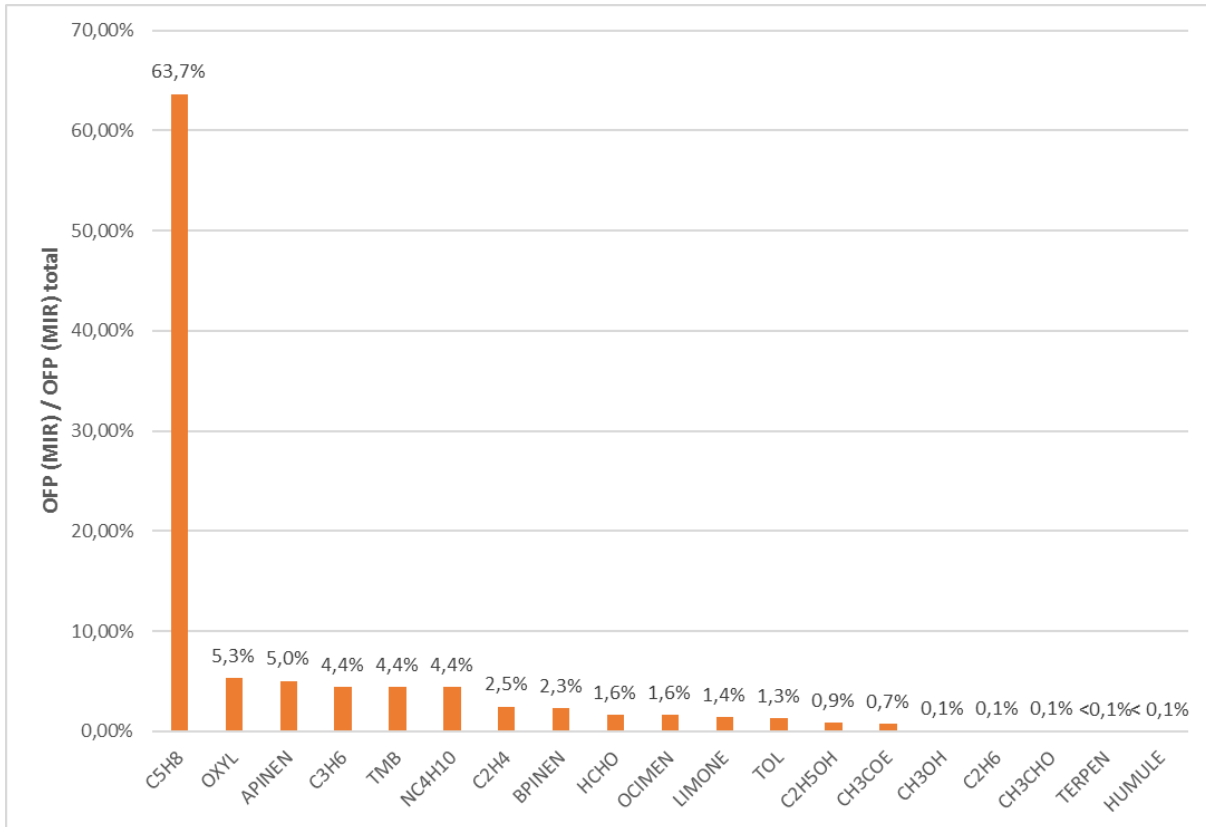
### II.3 Calcul des OFP par la méthode des POCP et MIR

Le potentiel de formation de l'ozone (OFP) décrit dans la section (I.7.4.1) a été calculé avec **les émissions** de chacun des COV disponibles dans les cadastres des émissions biogéniques et anthropiques décrits précédemment et les coefficients POCP. La **Figure II.4** fait la synthèse des résultats obtenus dans la région en termes de potentiel de formation totale de l'ozone par les COV émis. L'espèce chimique avec le potentiel de formation d'Ozone le plus important dans la région est l'Isoprène (C5H8) (66%), suivie par l'APINEN (8%), le N-Butane (5%), l'o-xylène (3%), le Triméthylbenzènes (TMB) (3%), le propylène (C3H6) (3%) et le Bpinen (3%). Ces composés représentent plus de 90% du potentiel de formation d'ozone de la région. L'origine de l'isoprène et de l'APINEN sont de nature principalement biogénique. Le N-Butane, O-xylène et Triméthyle Benzènes sont en revanche d'origine anthropique.



**Figure II.4:** potentiel de formation de l'ozone des émissions de COV avec la méthode des POCP

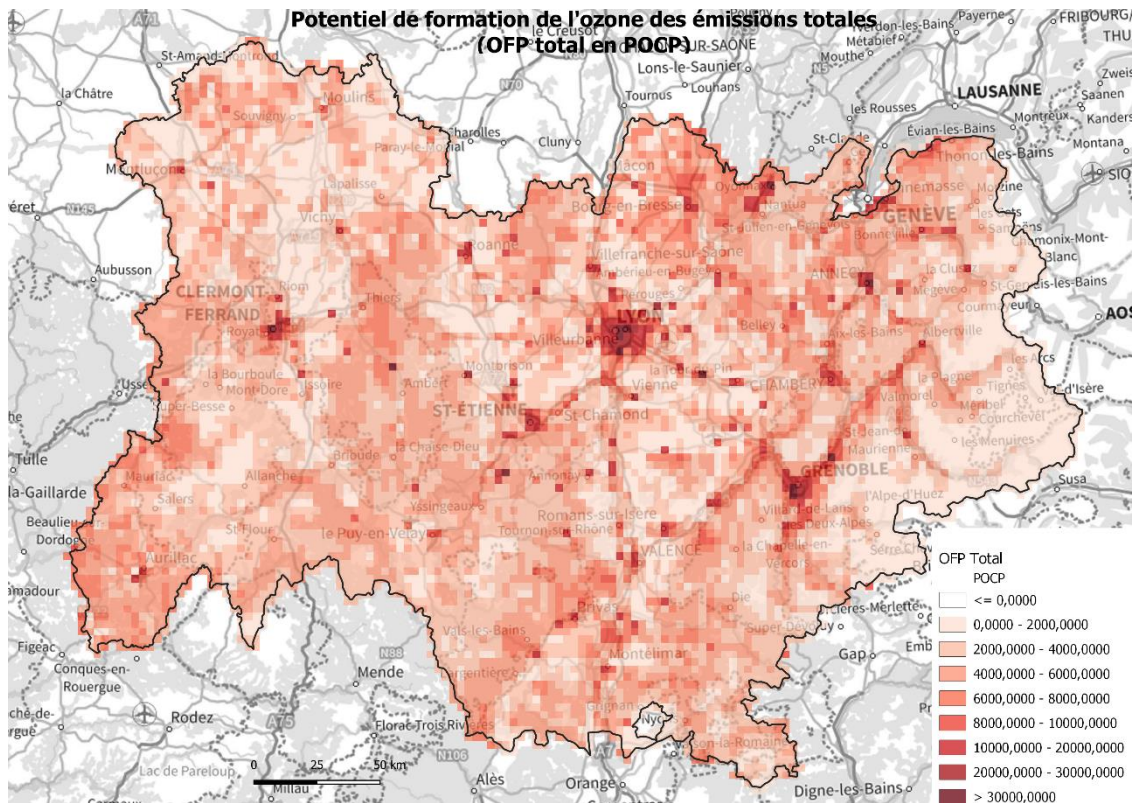
L'ordre de contribution du potentiel de formation de l'ozone par les MIR est différente des POCP. Les espèces dominantes sont principalement d'origine biogénique (contribuent à plus de 90 % au potentielle de formation d'ozone). En effet, l'Isoprène (C5H8), APINEN, BPINEN, OCIMEN et LIMONE contribuent à 99,9 %.



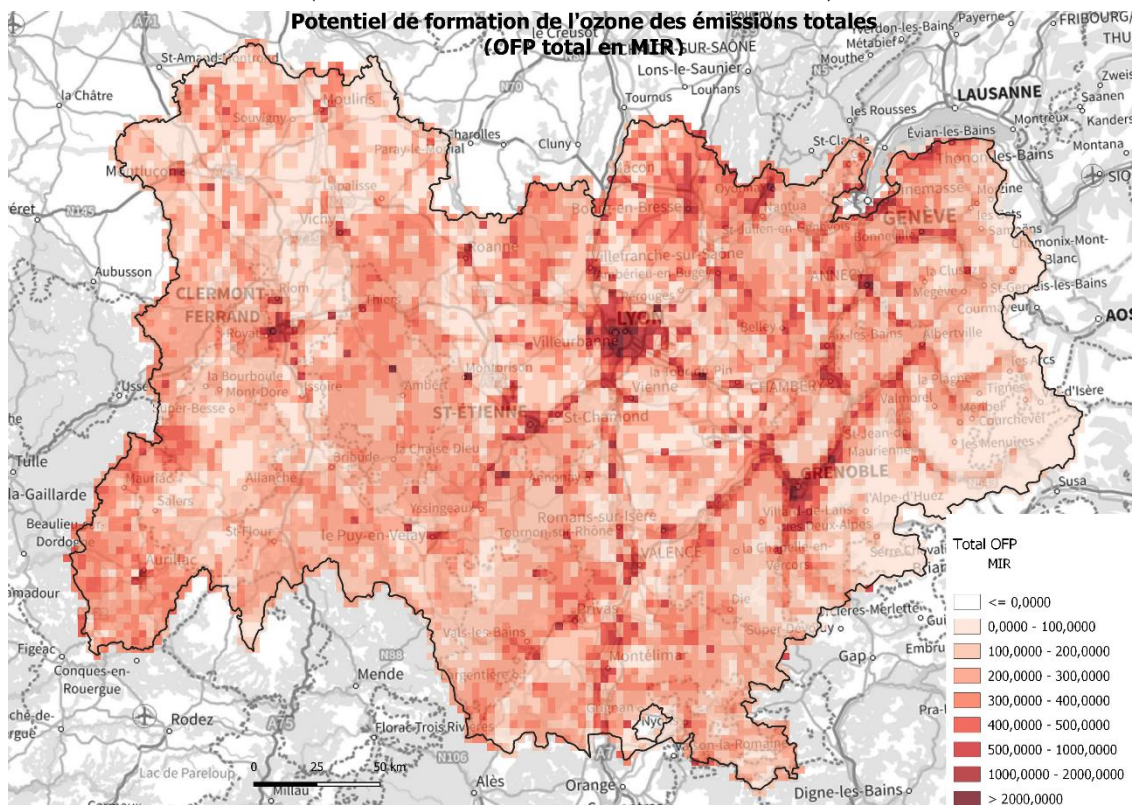
**Figure II.5:** potentiel de formation de l'ozone par les COV (en ppb) avec la méthode des MIR

Localement, cette tendance peut être très différente. Afin d'identifier les zones susceptibles de produire de plus grande quantité d'ozone, la carte du potentiel de formation de l'ozone total a été tracée (**Figure II.6** et **Figure II.7**) pour l'indice MIR et POCP. Une très grande similarité est observée dans les deux cartes avec les deux méthodes (POCP et MIR) sur les zones les plus importantes. Les cartes étant ressemblante en termes de zones d'importance et l'indice POCP étant le plus couramment utilisée en Europe dans la littérature, il sera présenté uniquement le potentiel de formation avec l'indice POCP sur les prochaines cartographies et analyses.

## Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique

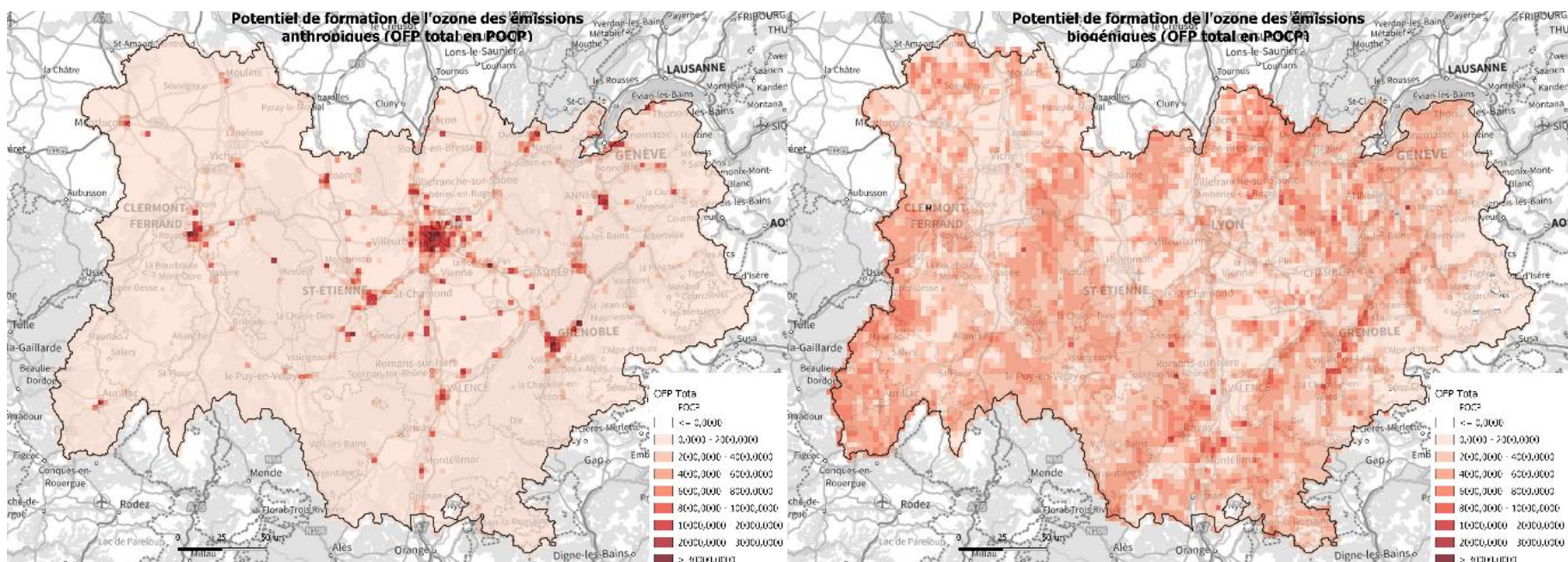


**Figure II.6:** Carte du potentiel de formation de l'ozone total dans la région Auvergne Rhône-Alpes (indice POCP basé sur les émissions de COV)



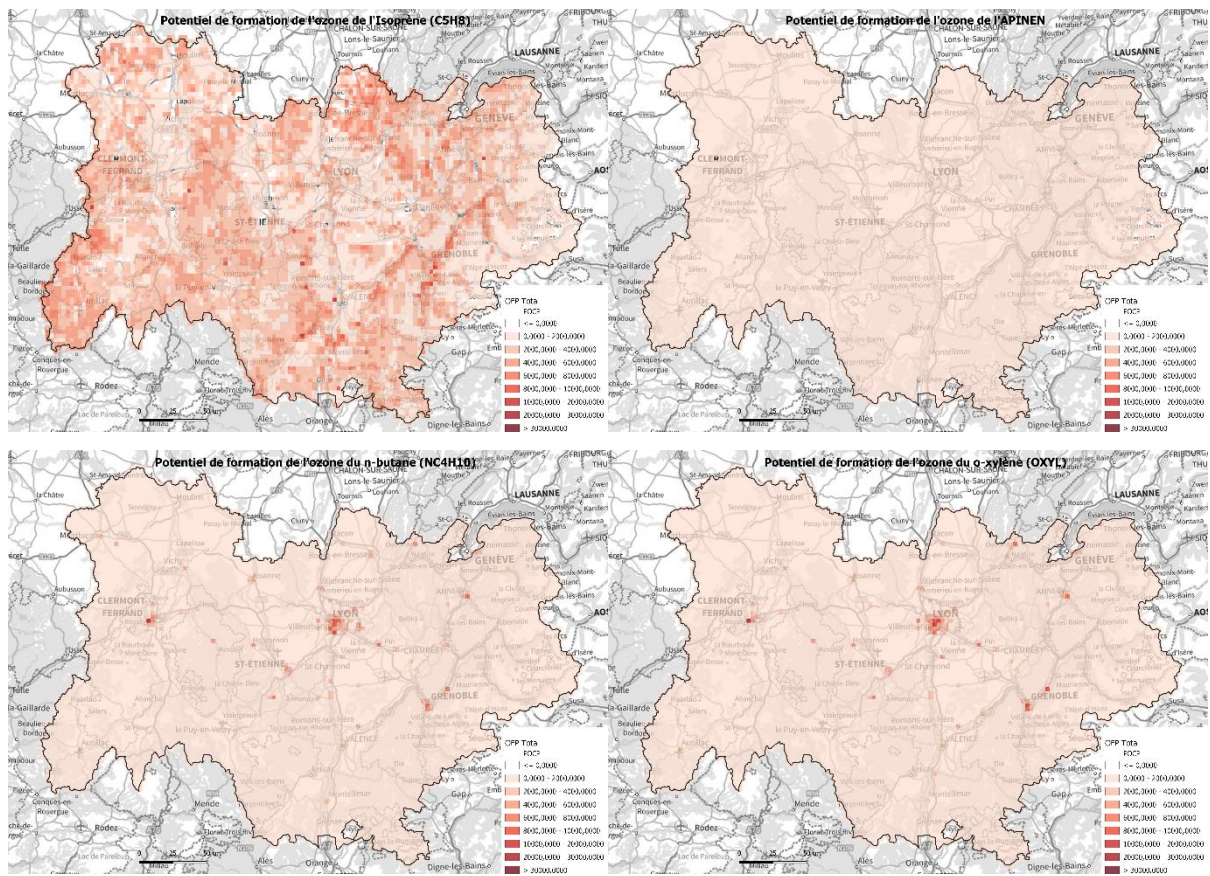
**Figure II.7:** Carte du potentiel de formation de l'ozone total dans la région Auvergne Rhône-Alpes (indice MIR basé sur les émissions de COV)

Un fort potentiel de production d'ozone est observée dans les villes (Lyon, Grenoble, Clermont Ferrand et Annecy mais aussi proche de Oyonnax) ainsi que sur quelques sites particuliers. De manière très homogène, on retrouve des indices PCOP faibles liés principalement aux émissions biogéniques sur l'ensemble de la région. Les deux cartes POCP des émissions biogéniques et anthropiques (voir **Figure II.8**) montrent cette différence de répartition et permettent d'expliquer la contribution majoritaire globale des émissions biogéniques. Les indices POCP biogéniques sont répartis sur l'ensemble du territoire de manière homogène mais sur des faibles valeurs (carte de droite), alors que les indices POCP d'origine anthropique sont plus hétérogènes et présentent des valeurs plus importantes (carte de gauche).

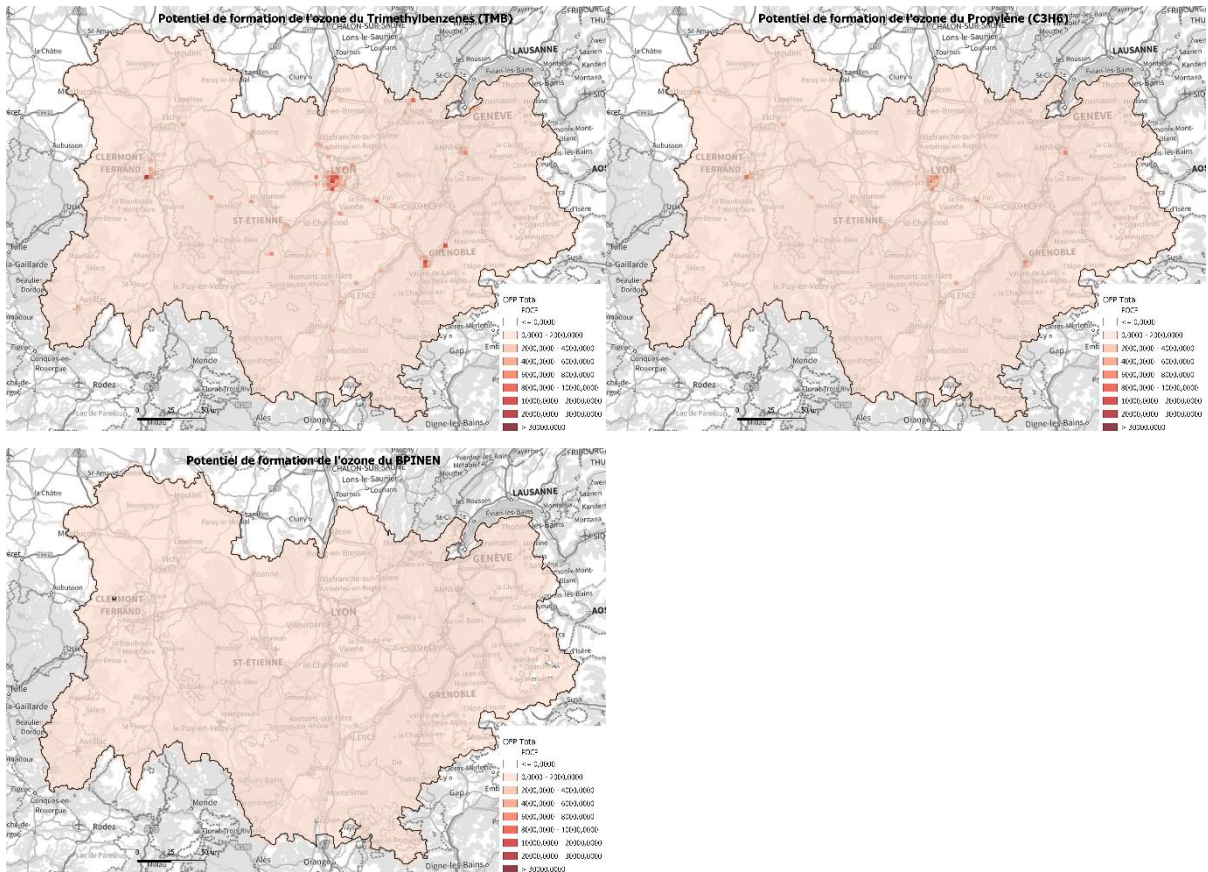


**Figure II.8 :** Cartes du potentiel de formation de l'ozone calculées à partir des coefficients POCP et des émissions anthropiques (à gauche) et biogéniques (à droite).

Les cartes du potentiel de formation de l'ozone par les 7 COV dominants en POCP sont représentées par la **Figure II.9**. Les COV d'origine majoritairement biogéniques ont une répartition très homogène sur le territoire d'Auvergne Rhône Alpes (voir exemple Isoprène et APINEN), les cartes montrent d'ailleurs que l'isoprène domine largement les indices sur le territoire. En revanche, les COV d'origine anthropique (exemple n-butane, o-xylène) ont une répartition plus concentrée et liée aux divers centres urbains de la région et parfois certaines zones particulières.







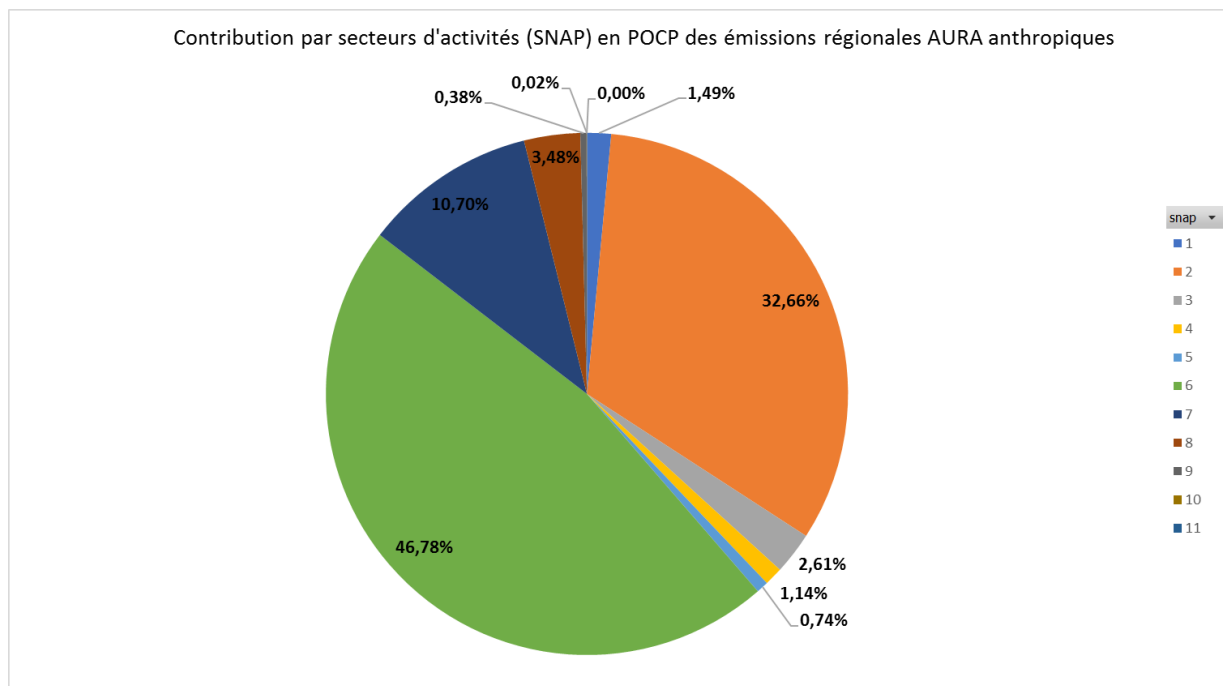
**Figure II.9 :** Carte du potentiel de formation de l'ozone par le 7 COV dominants dans la région Auvergne-Rhône-Alpes (de gauche à droite et de haut en bas : Isoprène (C5H8), APINEN, n-butane (NC4H10), o-xylène (OXYL), Triméthylbenzènes (TMB), Propylène (C3H6), BPINEN

## II.4 Contribution des émissions anthropiques des POCP par activité

Afin d'identifier des leviers d'action sur les émissions anthropiques, une recherche des origines des contributions par secteurs d'activités (SNAP) a été réalisée à partir du cadastre d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes. Il apparaît que le secteur d'activité de la SNAP 6 (**Figure II.10**) contribue le plus dans l'indice POCP (~47 %) suivie par la SNAP 2 (~33%). Ces deux SNAPs représentent ~80 % des indices totaux de POCP et sont donc à port potentialité de formation de l'ozone. Ces secteurs d'activité sont suivis par le SNAP 7 avec une contribution de ~11 %.

La SNAP 6 regroupe les activités liées à l'usage des solvants (industriel et résidentiel), la SNAP 2 représente les activités liées au secteur résidentiel et la SNAP 7 représente l'activité trafic routier.

Au vu de ces résultats afin de réduire efficacement le niveau de l'ozone dans la région, il faudrait focaliser les actions sur les émissions liés à ces 3 secteurs d'activités.



**Figure II.10:** Contribution par secteurs d'activités (SNAP) des POCP calculés à partir des émissions régionales anthropiques AURA (en %)

## II.5 Conclusion et perspectives

L'ozone troposphérique est un polluant secondaire dont les impacts sur la végétation, la santé humaine et le climat sont néfastes. Les principaux précurseurs de l'ozone sont les  $\text{NO}_x$  et les COV. Pour agir sur les niveaux d'ozone, il faut agir sur les niveaux des précurseurs mais les procédés de formation de l'ozone sont complexes et montrent que la réduction des précurseurs n'amène pas automatiquement à des réductions des concentrations de l'ozone. Dans le cas d'une stratégie de réduction des COV, deux méthodes de classification des composés organiques volatiles sont préconisées : la méthode MIR et POCP. Ces deux indices permettent à partir des quantités d'émissions de hiérarchiser les COV qui formeraient potentiellement le plus d'ozone. Cette méthode de classification a été appliquée à la région à partir des cadastres des émissions élaborés par Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, du cadastre des émissions du modèle MEGAN, et des tables de spéciation et agrégation du modèle CHIMERE.

Les émissions des COV obtenues à partir du modèle MEGAN montrent que les COV biogéniques ont une contribution de plus de 58 % aux émissions totales des COV. Le potentiel de formation de l'ozone par les COV a été calculé pour chacun des COV émis dans le modèle CHIMERE sur la région Auvergne-Rhône-Alpes. Les 7 COV les plus dominants sont dans l'ordre suivant :

Isoprène>Alpha-Pinen>n-butane>Ortho-xylène>Triméthylbenzènes>Propylène>Béta-Pinen.  
Ils constituent 90 % du potentiel de formation de l'ozone total par les COV.

L'analyse de la carte du potentiel de formation de l'ozone total (et par espèce) montre que les maximums d'indice POCP (ou même MIR) se trouvent dans les zones urbaines. Le potentiel de formation d'Ozone est principalement biogénique, avec un faible potentiel mais réparti sur tout le territoire, mais peut être localement majoritairement d'origine anthropique.

Les secteurs d'activités anthropiques sur lesquels il faudrait agir afin de réduire les émissions à fort potentiel de formation de de l'ozone sont par ordre d'importance les suivants : usage des solvants (résidentiel + industriels), secteur résidentiel, et transport routier.

Ces résultats sont exploratoires et à prendre avec précaution ; ils peuvent encore être précisés sur plusieurs aspects :

- Les espèces mentionnées dans les émissions ne sont pas exhaustives et représentatives de l'ensemble des COV réels potentiellement émis dans l'atmosphère.
- Les COV mentionnés sont issues de la table de spéciation et d'agrégation du modèle CHIMERE permettant de partir des COV totaux répertoriés dans les cadastres vers des COV dit de « famille » (exemple TMB = famille des Triméthylbenzènes = 123TMB, 124TMB etc....). La construction d'une table de spéciation avec plus de détails pourrait localement donner une nouvelle répartition ou de nouvelles espèces à surveiller.
- Une information plus détaillée sur les émissions des secteurs d'activités émetteurs de COV à fort potentiel de formation d'ozone permettrait de confirmer les maximums observés sur les cartes.
- La table des POCP ou MIR utilisée dans ce document est une table référence mais il existe d'autres tables avec quelques variations des coefficients pouvant affecter certains indices totaux. Un exercice de comparaison des cartes et bilan en faisant varier ces tables permettrait de confirmer ou d'établir un ordre des contributions de COV différents.

## Références bibliographiques

1. WHO. Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. World Health Organization, Geneva, Switzerland. (2005).
2. Bell, M. L., Peng, R. D. & Dominici, F. The exposure-response curve for ozone and risk of mortality and the adequacy of current ozone regulations. *Environmental Health Perspectives* **114**, 532–536 (2006).
3. Gryparis, A. *et al.* Acute Effects of Ozone on Mortality from the “Air Pollution and Health: A European Approach” Project. *atsjournals.org* **170**, 1080–1087 (2004).
4. Ashmore, M. R. Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant, Cell and Environment* vol. 28 949–964 (2005).
5. Fiscus, E. L., Booker, F. L. & Burkey, K. O. Crop responses to ozone: Uptake, modes of action, carbon assimilation and partitioning. *Plant, Cell and Environment* vol. 28 997–1011 (2005).
6. Shindell, D. & Faluvegi, G. Climate response to regional radiative forcing during the twentieth century. *nature* **2**, 294–300 (2009).
7. Stevenson, D. S. *et al.* Tropospheric ozone changes, radiative forcing and attribution to emissions in the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**, 3063–3085 (2013).
8. IPCC. Climate change 2013: the physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate. <https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=o4gaBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR1&dq=IPCC+.+2013+.Climate+Change+2013:+The+Physical+Science+Basis.+Contribution+of+Working+Group+I+to+the+Fifth+Assessment+Report+of+the+Intergovernmental+Panel+on+Climate+Change+,1535+.+> (2013).
9. Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change. (2016).
10. Leighton, P. Photochemistry of Air Pollution 1st Edition. (Academic Press, 1961).
11. Camredon, M. & Aumont, B. i - L'ozone troposphérique: production/consommation et régimes chimiques. *Pollution Atmosphérique* 51–60 (2007) doi:10.4267/pollution-atmosphérique.1404.

12. Young, P. J. *et al.* Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**, 2063–2090 (2013).
13. Liu, S. C. *et al.* Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *Journal of Geophysical Research* **92**, 4191–4207 (1987).
14. Sillman, S. & He, D. Some theoretical results concerning O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry and NO<sub>x</sub>-VOC indicators. *Journal of Geophysical Research* **107**, 4659 (2002).
15. Sicard, P. *et al.* Ozone weekend effect in cities: Deep insights for urban air pollution control. *Environmental Research* **191**, (2020).
16. Zheng, B. *et al.* Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions. *Atmospheric Chemistry and Physics* **18**, 14095–14111 (2018).
17. Sicard, P. Ground-level ozone over time: An observation-based global overview. *Current Opinion in Environmental Science & Health* **19**, 100226 (2021).
18. Simon, H., Reff, A., Wells, B., Xing, J. & Frank, N. Ozone trends across the United States over a period of decreasing NO<sub>x</sub> and VOC emissions. *Environmental Science and Technology* **49**, 186–195 (2015).
19. Fleming, Z. L. *et al.* Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elementa* **6**, (2018).
20. Sicard, P., Anav, A., Physics, A. D. M.-... C. and & 2017, undefined. Projected global ground-level ozone impacts on vegetation under different emission and climate scenarios. *acp.copernicus.org* **17**, 12177–12196 (2017).
21. Colette, A. *et al.* Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment. *acp.copernicus.org* **11**, 11657–11678 (2011).
22. Chameides, W., Lindsay, R. & Science, J. R.-. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *science.sciencemag.org* (1988).
23. Liu, Y. *et al.* Estimation of biogenic VOC emissions and its impact on ozone formation over the Yangtze River Delta region, China. *Atmospheric Environment* **186**, 113–128 (2018).
24. Newland, M. *et al.* Rainforest-like Atmospheric Chemistry in a Polluted Megacity. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1–18 (2020) doi:10.5194/acp-2020-35.

25. Huszar, P., Belda, M., and, T. H.-A. C. & 2016, undefined. On the long-term impact of emissions from central European cities on regional air quality. *acp.copernicus.org*.
26. Steinbrecht, W. *et al.* COVID-19 Crisis Reduces Free Tropospheric Ozone across the Northern Hemisphere. *Geophysical Research Letters* 1–11 (2021) doi:10.1029/2020gl091987.
27. Collivignarelli, M. C. *et al.* Lockdown for CoViD-2019 in Milan: What are the effects on air quality? *Science of the Total Environment* **732**, 139280 (2020).
28. Lee, J. D., Drysdale, W. S., Finch, D. P., Wilde, S. E. & Palmer, P. I. UK surface NO<sub>2</sub> levels dropped by 42% during the COVID-19 lockdown: Impact on surface O<sub>3</sub>. *Atmospheric Chemistry and Physics* **20**, 15743–15759 (2020).
29. Shi, X. & Brasseur, G. P. The Response in Air Quality to the Reduction of Chinese Economic Activities During the COVID-19 Outbreak. *Geophysical Research Letters* **47**, e2020GL088070 (2020).
30. Siciliano, B., Dantas, G., da Silva, C. M. & Arbilla, G. Increased ozone levels during the COVID-19 lockdown: Analysis for the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of The Total Environment* **737**, 139765 (2020).
31. Venter, Z. S., Aunan, K., Chowdhury, S. & Lelieveld, J. COVID-19 lockdowns cause global air pollution declines. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **117**, 18984–18990 (2020).
32. Goldberg, D. L. *et al.* Disentangling the Impact of the COVID-19 Lockdowns on Urban NO<sub>2</sub> From Natural Variability. *Geophysical Research Letters* **47**, e2020GL089269 (2020).
33. Keller, C. A. *et al.* Global impact of COVID-19 restrictions on the surface concentrations of nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Chemistry and Physics* **21**, 3555–3592 (2021).
34. Schultz, M. G. *et al.* Tropospheric Ozone Assessment Report: Database and metrics data of global surface ozone observations. *Elementa* **5**, 43 (2017).
35. Fiore, A. M. *et al.* Global air quality and climate. *Chemical Society Reviews* **41**, 6663–6683 (2012).
36. Doherty, R. M. *et al.* Impacts of climate change on surface ozone and intercontinental ozone pollution: A multi-model study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **118**, 3744–3763 (2013).

37. Wild, O. Modelling the global tropospheric ozone budget: Exploring the variability in current models. *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**, 2643–2660 (2007).
38. Akritidis, D. *et al.* On the role of tropopause folds in summertime tropospheric ozone over the eastern Mediterranean and the Middle East. *acp.copernicus.org* **16**, 14025–14039 (2016).
39. Lefohn, A., Emery, C., Shadwick, D., ... H. W.-A. & 2014, undefined. Estimates of background surface ozone concentrations in the United States based on model-derived source apportionment. *Elsevier*.
40. Zanis, P. *et al.* Summertime free-tropospheric ozone pool over the eastern Mediterranean/Middle East. *acp.copernicus.org* **14**, 115–132 (2014).
41. Williams, R. S. *et al.* Characterising the seasonal and geographical variability in tropospheric ozone, stratospheric influence and recent changes. *Atmospheric Chemistry and Physics* **19**, 3589–3620 (2019).
42. Fiore, A. M., Naik, V. & Leibensperger, E. M. Air quality and climate connections. *Journal of the Air and Waste Management Association* **65**, 645–685 (2015).
43. Fu, T. M. & Tian, H. Climate Change Penalty to Ozone Air Quality: Review of Current Understandings and Knowledge Gaps. *Current Pollution Reports* **5**, 159–171 (2019).
44. Cooper, O. R. *et al.* Large upper tropospheric ozone enhancements above midlatitude North America during summer: In situ evidence from the IONS and MOZAIC ozone measurement network. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **111**, (2006).
45. Hudman, R. C. *et al.* Surface and lightning sources of nitrogen oxides over the United States: Magnitudes, chemical evolution, and outflow. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **112**, 12–17 (2007).
46. Lu, X. *et al.* Severe Surface Ozone Pollution in China: A Global Perspective. *Environmental Science and Technology Letters* **5**, 487–494 (2018).
47. Wang, Y. H. *et al.* Ozone weekend effects in the Beijing–Tianjin–Hebei metropolitan area, China. *acp.copernicus.org* **14**, 2419–2429 (2014).
48. Hauglustaine, D. A., Lathière, J., Szopa, S. & Folberth, G. A. Future tropospheric ozone simulated with a climate-chemistry-biosphere model. *Geophysical Research Letters* **32**, 1–5 (2005).

49. Liao, H., Chen, W. T. & Seinfeld, J. H. Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **111**, 12304 (2006).
50. Romer, P. S. *et al.* Effects of temperature-dependent NO<sub>x</sub> emissions on continental ozone production. *Atmospheric Chemistry and Physics* **18**, 2601–2614 (2018).
51. Wu, S. *et al.* Effects of 2000–2050 global change on ozone air quality in the United States. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **113**, 6302 (2008).
52. Guenther, A. *et al.* *Atmospheric Chemistry and Physics. European Geosciences Union* vol. 6 **Erreur ! Référence de lien hypertexte non valide.** (2006).
53. Lu, X., Zhang, L. & Shen, L. Meteorology and Climate Influences on Tropospheric Ozone: a Review of Natural Sources, Chemistry, and Transport Patterns. *Current Pollution Reports* vol. 5 238–260 (2019).
54. Pusede, S. E., Steiner, A. L. & Cohen, R. C. Temperature and Recent Trends in the Chemistry of Continental Surface Ozone. *Chemical Reviews* **115**, 3898–3918 (2015).
55. Fiore, A., Ii, H. L., and, D. J.-A. C. & 2011, undefined. North American isoprene influence on intercontinental ozone pollution. *acp.copernicus.org* **11**, 1697–1710 (2011).
56. Jiang, X. *et al.* Isoprene emission response to drought and the impact on global atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment* **183**, 69–83 (2018).
57. Steiner, A. L. *et al.* Observed suppression of ozone formation at extremely high temperatures due to chemical and biophysical feedbacks. *National Acad Sciences* **107**, (2010).
58. Guenther, A. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* **100**, 8873–8892 (1995).
59. Kesselmeier, J. & Staudt, M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* **33**, 23–88 (1999).
60. Thera Baye. La pollution photo-oxydante en zone source et au cours de son transport : étude comparée aux moyennes latitudes Nord, en Méditerranée et en Afrique de l'Ouest. (2021).
61. Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Pilling, M. J., Carter, W. P. L. & Kaduwela, A. Reactivity scales as comparative tools for chemical mechanisms. *Journal of the Air and Waste Management Association* **60**, 914–924 (2010).



62. Carter, W. P. L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of the Air and Waste Management Association* **44**, 881–899 (1994).
63. Carter, W. P. L. Reactivity Estimates for Selected. (2008).
64. Fiore, A. M. *et al.* Evaluating the contribution of changes in isoprene emissions to surface ozone trends over the eastern United States. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* **110**, 1–13 (2005).
65. Squire, O. J. *et al.* Influence of future climate and cropland expansion on isoprene emissions and tropospheric ozone. *acp.copernicus.org* **14**, 1011–1024 (2014).
66. Lee, K. Y., Kwak, K. H., Ryu, Y. H., Lee, S. H. & Baik, J. J. Impacts of biogenic isoprene emission on ozone air quality in the Seoul metropolitan area. *Atmospheric Environment* **96**, 209–219 (2014).
67. Wang, T. *et al.* Air quality during the 2008 Beijing Olympics: Secondary pollutants and regional impact. *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**, 7603–7615 (2010).
68. Geng, F. *et al.* Effect of isoprene emissions from major forests on ozone formation in the city of Shanghai, China. *acp.copernicus.org* **11**, 18527–18556 (2011).
69. Strong, J., Whyatt, J., Metcalfe, S., ... R. D.-A. & 2013, undefined. Investigating the impacts of anthropogenic and biogenic VOC emissions and elevated temperatures during the 2003 ozone episode in the UK. *Elsevier*.
70. Wagner, P. & Kuttler, W. Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban atmosphere - A case study in Essen, Germany. *Science of the Total Environment* **475**, 104–115 (2014).
71. Dunker, A., Koo, B. & Yarwood, G. Ozone sensitivity to isoprene chemistry and emissions and anthropogenic emissions in central California. *Atmospheric Environment* **145**, 326–337 (2016).
72. Sillman, S. The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment* **33**, 1821–1845 (1999).
73. Liu, F. *et al.* Recent reduction in NO<sub>x</sub> emissions over China: Synthesis of satellite observations and emission inventories. *Environmental Research Letters* **11**, 114002 (2016).
74. Zhang, J. *et al.* Source characteristics of volatile organic compounds during high ozone episodes in Hong Kong, Southern China. *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**, 4983–4996 (2008).

75. Thunis, P. & Cuvelier, C. Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area—a BEMA modelling study. *Atmospheric Environment* **34**, 467–481 (2000).

76. Varinou, M., Kallos, G., Tsiligridis, G. & Sistla, G. The role of anthropogenic and biogenic emissions on tropospheric ozone formation over Greece. *Physics and Chemistry of the Earth, Part C: Solar, Terrestrial & Planetary Science* **24**, 507–513 (1999).

McDonald BC, de Gouw JA, Gilman JB, Jathar SH, Akherati A, Cappa CD, Jimenez JL, Lee-Taylor J, Hayes PL, McKeen SA, Cui YY, Kim SW, Gentner DR, Isaacman-VanWertz G, Goldstein AH, Harley RA, Frost GJ, Roberts JM, Ryerson TB, Trainer M. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science*. 2018 Feb 16;359(6377):760-764. doi: 10.1126/science.aag0524. PMID: 29449485.

Coggon MM, Gkatzelis GI, McDonald BC, Gilman JB, Schwantes RH, Abuhassan N, Aikin KC, Arend MF, Berkoff TA, Brown SS, Campos TL, Dickerson RR, Gronoff G, Hurley JF, Isaacman-VanWertz G, Koss AR, Li M, McKeen SA, Moshary F, Peischl J, Pospisilova V, Ren X, Wilson A, Wu Y, Trainer M, Warneke C. Volatile chemical product emissions enhance ozone and modulate urban chemistry. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2021 Aug 10;118(32):e2026653118. doi: 10.1073/pnas.2026653118. PMID: 34341119; PMCID: PMC8364211.

## Annexes

Liste complète du POCP. La liste complète des MIR se trouve dans le fichier (Carter et al., 1994) (Carter, W. P. L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of the Air and Waste Management Association* **44**, 881–899 (1994).)

espèces	POCP
Alcanes	
Ethane	3
Propane	9
Butane	18
Pentane	22
Hexane	20
Heptane	15
Octane	13
Nonane	11
Decane	12
Undecane	12
Dodecane	12
i-Butane	20
Neopentane	10
i-Pentane	21
2,2-Dimethylbutane	13
2,3-Dimethylbutane	20
2-Methylpentane	26
3-Methylpentane	25
2-Methylhexane	19
3-Methylhexane	24
Cyclohexane	20
Alcènes	
Ethylene	100
Propylene	134

## Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique

But-1-ene	108
1-Pentene	89
3-Methylbut-1-ene	89
Hex-1-ene	92
Butylene	97
2-Methylbut-1-ene	92
cis-But-2-ene	165
trans-But-2-ene	173
2-Methylbut-2-ene	155
cis-Pent-2-ene	145
trans-Pent-2-ene	145
cis-Hex-2-ene	127
trans-Hex-2-ene	127
1,3-Butadiene	120
Isoprene	173
a-Pinene	109
b-Pinene	70
Limonene	134
Styrene	7
Composés aromatiques	
Benzene	1
Toluene	33
Ethylbenzene	36
Propylbenzene	26
i-Propylbenzene	29
m-Xylene	94
o-Xylene	79
p-Xylene	74
m-Ethyltoluene	82
o-Ethyltoluene	65
p-Ethyltoluene	60
1-Methyl-3-i-propylbenzene	151

## Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique

1,2,3-Triméthylbenzène	125
1,2,4-Triméthylbenzène	137
1,3,5-Triméthylbenzène	141
3,5-Diméthylethylbenzène	134
1,2,4,5-Tétraméthylbenzène	181
1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	188
3,5-Diéthyltoluène	121
Alcynes	
Acétylène	4
Propyne	101
composés oxygénés	
Méthanol	8
Ethanol	17
i-Propanol	13
Propanol	30
i-Butanol	34
Butanol	35
sec-Butanol	26
3-Méthyl-1-butanol	47
Cyclohexanol	45
Ethylène glycol	25
Propylène glycol	29
Diméthylether	18
Diéthylether	53
Di-i-propylether	41
2-Méthoxyéthanol	34
1-Méthoxy-2-propanol	32
2-Ethoxyéthanol	42
2-Butoxyéthanol	38
Méthyl formate	1
Méthyl acetate	3
Ethyl acetate	11

## Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique

i-Propyl acetate	16
n-Propyl acetate	15
Butyl acetate	14
Formic acid	1
Acetic acid	6
Propanoic acid	6
Formaldehyde	78
Acetaldehyde	59
Propionaldehyde	63
i-Butyraldehyde	60
Butyraldehyde	60
3-Methylbutanal	73
Pentanal	74
Glyoxal	60
Methylglyoxal	163
Acrolein	80
Methacrolein	136
Benzaldehyde	-36
4-Methylbenzaldehyde	-36
2-Methylbenzaldehyde	101
3-Methylbenzaldehyde	83
Acetone	4
Methylethylketone	18
Diethylketone	17
Cyclohexanone	21
Methyl-i-butylketone	53
Diacetone alcohol	21
Halocarbons Methylene dichloride	1
Ethyl chloride	12
Ethylidene dichloride	91
Trichloroethylene	14
Tetrachloroethylene	1